



**Universidade de
Aveiro
2008**

Departamento de Engenharia Mecânica

**Peter Gabriel Duarte do
Amaral**

**Projecto de um sistema para quantificar o
armazenamento de Hidrogénio**



**Universidade de
Aveiro
2008**

Departamento de Engenharia Mecânica

**Peter Gabriel Duarte do
Amaral**

**Projecto de um sistema para quantificar o
armazenamento de Hidrogénio**

Dissertação apresentada à Universidade de Aveiro para cumprimento dos requisitos necessários à obtenção do grau de Mestre em Engenharia Mecânica, realizada sob a orientação científica do Prof. Doutor Gil Cabral, Professor Auxiliar Convidado do Departamento de Engenharia Mecânica da Universidade de Aveiro e do Doutor Duncan Paul Fagg, Investigador no Centro de Tecnologia Mecânica e Automação (TEMA) do Departamento de Engenharia Mecânica da Universidade de Aveiro.

Dedico este trabalho aos meus pais, irmã, namorada e amigos que contribuíram para que esta meta fosse atingida em harmonia

EPÍGRAFE

*"De tudo ficam três coisas:
A certeza de que estamos a começar;
A certeza de que precisamos continuar e;
A certeza de que podemos ser interrompidos antes de terminar.
Fazer da queda um passo de dança;
Do medo uma ponte
Do sonho, uma escada;
Da procura um encontro.
Só assim terá valido a pena existir."*

(Fernando Pessoa)

o júri

Presidente

Prof. Doutor Francisco José Malheiro Queirós de Melo

Professor Associado no Departamento de Engenharia Mecânica da Universidade de Aveiro

Arguente

Prof. Doutor Jorge Ribeiro Frade

Professor Catedrático no Departamento de Cerâmica e do Vidro da Universidade de Aveiro

Orientador

Prof. Doutor Eduardo Gil dos Santos Cabral

Professor Auxiliar no Departamento de Engenharia da Universidade de Aveiro

Co-Orientador

Doutor Duncan Paul Fagg

Investigador no Centro de Tecnologia Mecânica e Automação (TEMA) do Departamento de Engenharia Mecânica da Universidade de Aveiro

Agradecimentos

Um grande bem haja ao Doutor Eduardo Gil dos Santos Cabral e ao Doutor Duncan Paul Fagg que, responsáveis pela respectiva orientação e co-orientação deste trabalho, sempre revelaram um braço amigo, incansável no seu acompanhamento.

Uma vez mais um agradecimento aos amigos que tornaram curtas as longas horas dispendidas neste projecto. Pelo convívio e saudável discussão, um bem hajam.

Um agradecimento especial para com o meu pai José Eugénio Prata do Amaral, a minha mãe Maria Alcina Soares Duarte do Amaral, a minha irmã Lydia Rafaela Duarte do Amaral e a minha namorada Catarina André Castelo, pela paciência, apoio e confiança no sucesso do meu trabalho, transmitidos ao longo desta fase da minha vida.

Palavras-chave

Energias Renováveis, Hidrogénio, Armazenamento, Hidreto Metálico, Sievert, Cinética, Absorção, Desabsorção.

Resumo

O hidrogénio possui uma reduzida densidade ($0,0899 \text{ Kg/m}^3$) e um baixo ponto de ebulição ($-252,8^\circ\text{C}$), o que faz com que o seu armazenamento nos estados líquido e gasoso sejam acrescidos de gastos energéticos elevados. Novas metodologias de armazenamento terão de surgir com vista a viabilizar a sua aplicação como vector energético.

A utilização de compostos no estado sólido, para efectuar armazenamento de hidrogénio, está cada vez mais em foco, muito pela superior eficiência energética e excelentes condições operatórias que apresenta. Os estudos nesta área centram-se em encontrar compostos que permitam armazenar a maior quantidades de hidrogénio sob as menores condições de pressão e temperatura.

Este trabalho de mestrado tem como objectivo a concepção e desenvolvimento de um equipamento do tipo Sievert para realização de estudos de armazenamento de hidrogénio em novos materiais sólidos, numa escala laboratorial.

O equipamento tem por base uma metodologia de análise volumétrica que, através de estudos da cinética de absorção e desabsorção, quantifica o teor de hidrogénio armazenado para as condições de pressão e temperatura em estudo.

Todo o processo é automático, monitorizado e controlado através de uma aplicação informática desenvolvida em LabView[®]. Esta aplicação permite calibrar o equipamento para as condições de trabalho, tendo em conta o efeito do gradiente térmico e do volume livre da câmara de amostra.

O sistema desenvolvido foi testado fazendo uso da liga LaNi_5 em condições de pressão inferior a 10 bar e à temperatura ambiente.

Keywords

Renewable Energy, Hydrogen, Hydrogen Storage, Metal Hydrides, Sievert, Absorption kinetics, Desorption kinetics.

Abstract

Hydrogen has a low energetic density ($0,0899 \text{ Kg/m}^3$) and a low boiling point ($-252,8^\circ\text{C}$). Its storage in gas and liquid forms is not viable because of the great energetic cost to meet the storage requirements.

Solid state storage became a novel way to store hydrogen as an alternative to gas and liquid forms. Studies in this area intend to identify materials with the best performance in hydrogen storage.

The goal of this research work is to develop a Sievert equipment to study the storage properties of novel materials at a laboratorial scale.

Making use of a volumetric methodology, it allows the hydriding and dehydriding kinetic studies of the samples as well as the maximum density of stored hydrogen at certain pressure and temperature conditions.

All process is controlled and monitorized by software designed in LabView[®].

In the end, the system was tested making use of a commercial alloy, LaNi_5 for pressures up to 10 bar and ambient temperatures.

Índice

Índice.....	<i>i</i>
Lista de Figuras.....	<i>v</i>
Lista de Tabelas.....	<i>ix</i>
Objectivos.....	<i>xi</i>
Enquadramento.....	<i>xv</i>
Introdução.....	<i>xix</i>
Capítulo I.....	<i>3</i>
1. Revisão Bibliográfica.....	<i>3</i>
1.1. Produção de hidrogénio.....	<i>4</i>
1.2. Metodologias de armazenamento.....	<i>6</i>
1.2.1. Hidretos Metálicos.....	<i>7</i>
1.2.1.1. Formação.....	<i>7</i>
1.2.1.1.1. Fase α e Fase β	<i>8</i>
1.2.1.1.2. Absorção e Adsorção de hidrogénio.....	<i>9</i>
1.2.1.2. Propriedades dos hidretos.....	<i>10</i>
1.2.1.2.1. Cinética.....	<i>10</i>
1.2.1.2.2. Curvas PCT.....	<i>12</i>
1.2.1.2.3. Rectas Van't Hoff.....	<i>13</i>
1.2.1.2.4. Activação.....	<i>15</i>
1.2.1.2.5. Decrepitação.....	<i>15</i>
1.2.1.2.6. Resistência a impurezas.....	<i>16</i>
1.2.1.3. Família de elementos que formam hidretos metálicos.....	<i>17</i>
1.2.1.4. Aplicações de hidretos.....	<i>19</i>
1.2.1.4.1. Armazenamento de Hidrogénio.....	<i>19</i>
1.2.1.4.2. Armazenamento de Calor.....	<i>20</i>
1.2.1.4.3. Baterias.....	<i>22</i>
1.2.1.4.4. Metalurgia de Pós.....	<i>23</i>
1.2.1.4.5. Sensores e Actuadores.....	<i>23</i>
1.2.1.4.6. Separação Isotópica.....	<i>23</i>
1.2.1.4.7. Agente Colector de Hidrogénio.....	<i>24</i>
1.2.1.4.8. Separação de Hidrogénio e Purificação.....	<i>24</i>
1.3. Distribuição de hidrogénio.....	<i>25</i>
1.4. Utilização de hidrogénio, Células de Combustível.....	<i>26</i>
1.5. Passos para uma economia baseada no hidrogénio.....	<i>28</i>
Capítulo 2.....	<i>31</i>
2. Princípios do processo.....	<i>31</i>
2.1. Métodos de Medição.....	<i>31</i>
2.1.1. Método gravimétrico ^[56]	<i>32</i>
2.1.2. Método volumétrico ^{[56][59]}	<i>33</i>
2.1.2.1. Método volumétrico estático.....	<i>33</i>
2.1.2.2. Método volumétrico Sievert.....	<i>34</i>
2.2. Tipos de Medição.....	<i>36</i>
2.2.1. Cinética ^[58]	<i>36</i>

2.2.2.	PCT ^[58]	37
2.3.	Variáveis envolvidas no processo	39
2.3.1	Precisão / Exactidão	40
2.3.2	Tempo	42
2.3.3	Ciclo	43
2.4.	Considerações.....	44
2.4.1.	Impurezas	44
2.4.2.	Controlo da Temperatura	45
2.4.3.	Fugas	46
2.4.4.	Tamanho da amostra.....	46
2.4.5.	Calibração / Dilatação do volume.....	47
2.4.6.	Idealidade	47
2.4.7.	Gradiente Térmico	48
Capítulo 3.....	51	
3. Projecto / Procedimentos.....	51	
3.1. Circuito	52	
3.2. Metodologia de funcionamento.....	54	
3.2.1.	Armazenamento de hidrogénio	54
3.2.2.	Libertação de Hidrogénio	55
3.3. Determinação dos volumes das secções.....	56	
3.3.1.	Secção 1	57
3.3.2.	Secção 4.....	59
3.3.3.	Secção 5.....	59
3.3.4.	Secção 2.....	60
3.3.5.	Secção 3.....	60
3.3.6.	Resumo da determinação dos volumes	61
3.4. Escolha / Dimensionamento de equipamentos	62	
3.4.1.	Manómetros.....	62
3.4.1.1.	Interface de comunicação de dados ^[62]	63
3.4.2.	Válvulas.....	63
3.4.3.	Quadro eléctrico	65
3.4.3.1.	Carta de saída NI.....	65
3.4.3.2.	Circuito de potência auxiliar	66
3.4.3.3.	Esquema eléctrico	67
3.4.4.	Escolha de fittings	68
3.4.4.1.	Cilindros.....	68
3.4.4.2.	Joelhos/T's e tubo	68
3.4.4.3.	Válvulas reguladoras de caudal.....	69
3.4.5.	Bomba de Vácuo	69
3.4.6.	Forno Tubular Horizontal.....	70
3.4.7.	Instalação de gás.....	71
3.4.8.	Dimensionamento da Câmara de Reacção.....	72
3.5. Software LabView.....	74	
3.5.1.	Procedimentos	74
3.5.1.1.	Manual	75
3.5.1.1.1.	Página de Layout para procedimento Manual	75
3.5.1.2.	Automático.....	76
3.5.1.2.1.	Activação / Decrepitação	76
3.5.1.2.1.1.	Histograma	77
3.5.1.2.1.2.	Página de Layout para activação / decrepitação	79
3.5.1.2.2.	Calibração Gradiente Térmico	79
3.5.1.2.2.1.	Histograma	80

3.5.1.2.2.2.	Página de Layout para Calibração Gradiente Térmico	81
3.5.1.2.3.	Calibração volume livre	81
3.5.1.2.3.1.	Histograma	82
3.5.1.2.3.2.	Página de Layout para calibração volume livre.....	83
3.5.1.2.4.	Purga do Sistema.....	84
3.5.1.2.4.1.	Histograma	84
3.5.1.2.4.2.	Página de Layout para Purga do Sistema	84
3.5.1.2.5.	Absorção de hidrogénio	85
3.5.1.2.5.1.	Histograma	85
3.5.1.2.5.2.	Página de Layout para Absorção	87
3.5.1.2.6.	Desabsorção de hidrogénio	88
3.5.1.2.6.1.	Histograma	88
3.5.1.2.6.2.	Página de Layout para Desabsorção.....	89
3.6.	Escolha do hidreto metálico comercial para primeiro estudo	90
Capítulo 4.....	93	
4. Resultados obtidos	93	
4.1	Arranque do equipamento com estudo de absorção de hidrogénio pela liga LaNi ₅	93
4.1.1.	Cinética de absorção.....	94
4.1.2.	Curva PCI de absorção	102
4.2.	Activação / Decrepitação	103
4.3.	Verificação da influência do gradiente térmico	105
4.4.	Esforço económico inerente à concepção do equipamento.....	109
Capítulo 5.....	113	
5. Conclusões	113	
Capítulo 6.....	117	
6. Trabalhos futuros.....	117	
Referências e Bibliografia.....	119	
ANEXO A - Esquema Electrico	123	

Lista de Figuras

Figura 1: Parque eólico Offshore	xix
Figura 2: Solar Two, California.....	xx
Figura 3: Habitação auto-suficiente por utilização de energia solar	xx
Figura 4: Representação gráfica de um átomo de hidrogénio.	xxi
Figura 5: Módulo de Fuel cell	xxi
Figura 6: a) – Tanque de alta pressão (700bar) para armazenamento de hidrogénio.....	xxii
Figura 7: a) - Equipamento que usa por base uma metodologia volumétrica	xxiii
Figura 8: Volume ocupado por 4Kg de hidrogénio	6
Figura 9: Esquemática da fase de transição na formação de hidretos	8
Figura 10: Processo ball milling para preparação de amostras	9
Figura 11: Esquema representativo da absorção física de hidrogénio numa liga metálica	10
Figura 12: Linhas PCT características de um hidreto.....	12
Figura 13: Representação das curvas de Pressão-Concentração-isotermicas,.....	13
Figura 14: Representação de uma curva de Van't Hoff.	14
Figura 15: Gamas de operação (temperatura e pressão) de alguns hidretos elementares....	17
Figura 16: Família de ligas e complexos que formam hidretos.....	17
Figura 17: Curvas de van't Hoff para várias ligas AB ₂	18
Figura 18: Curvas de van't Hoff para várias ligas baseadas em TiFe	18
Figura 19: Gamas operatórias para diferentes hidretos metálicos (linhas de Van't Hoff). .	20
Figura 20: Sistema para armazenamento de energia sob a forma de calor solar.....	21
Figura 21: Baterias Ni-MH, Níquel-Hidreto Metálico	22
Figura 22: Diagrama de uma célula de combustível	27
Figura 23: Passos necessários à transição para a economia do hidrogénio	28
Figura 24: Esquematização simplificada de equipamento que tem por base uma metodologia gravimétrica para quantificar o armazenamento de hidrogénio em materiais.....	32
Figura 25: Esquema genérico de uma unidade que utiliza o método volumétrico estático para estudos das propriedades de armazenamento de hidrogénio	34
Figura 26: Diagrama genérico esquemático de um equipamento tipo Sievert.....	34
Figura 27: Medição da concentração de hidrogénio efectuada pelo estudo da cinética	37
Figura 28: PCI's a diferentes temperaturas	37
Figura 29: Medições da cinética em três condições de pressão diferentes.....	38
Figura 30: Representação das propriedades do material sob a forma de PCI's.	39
Figura 31: Analogia do alvo para explicar o conceito de precisão e exactidão.....	40

Figura 32: Média amostral e erro padrão indicativo do seu nível de precisão.	42
Figura 33: Efeitos do ciclo	43
Figura 34: PCT's relativas à absorção e desabsorção de hidrogénio pela liga LaNi ₅	45
Figura 35: Relação do factor de compressibilidade do hidrogénio com a pressão e temperatura	48
Figura 36: Projecto do equipamento a desenvolver.....	51
Figura 37: Equipamento desenvolvido	51
Figura 38: Circuito projectado adoptando metodologia volumétrica.	52
Figura 39: Secção 1.	57
Figura 40: Secção 1 com volume auxiliar calibrado.	57
Figura 41: Secção auxiliar.	58
Figura 42: Manómetro seleccionado, gama de pressão - 0 a100bar; precisao de 0,01%FS	62
Figura 43: Conversor RS485 - USB	63
Figura 44: Valvula seleccionada.....	64
Figura 45: Quadro electrico.....	65
Figura 46: Módulo National Instruments USB-9472	66
Figura 47: Circuito de potência auxiliar.	66
Figura 48: Esquema simplificativo de actuação dos relés.....	67
Figura 49: cilindro swagelok de 30 cm ³ em aço inox.....	68
Figura 50: Fittings Swagelok.....	68
Figura 51: valvula reguladora de caudal Swagelok®	69
Figura 52: Bomba de vacuo alcatel serie Pascal.....	69
Figura 53: Forno Tubolar Horizontal com Controlador PID Eurotherm 3216CC	70
Figura 54: Instalação rede de gás no Laboratório de Tribulogia e Eng. das Superfícies	71
Figura 55: Redutor paxair.....	71
Figura 56: Modelação da câmara de amostra, com vista explodida.....	72
Figura 57: Visualização esquemática da câmara de amostra.	73
Figura 58: Tensão de Von Mises.....	73
Figura 59: Criação da malha para aplicação do método dos elementos finitos.....	73
Figura 60: Câmara de amostra maquinada. Estado final.	74
Figura 61: Circuito dimensionado	75
Figura 62: Página de Layout do procedimento manual.....	76
Figura 63: Página de Layout do procedimento activação.....	79
Figura 64: Página de Layout do procedimento calibração do gradiente térmico.	81

Figura 65: Página de Layout do procedimento Calibração do Volume livre	83
Figura 66: Página de Layout do procedimento Purga do Sistema.....	85
Figura 67: Página de Layout do procedimento Absorção de hidrogénio.	87
Figura 68: Página de Layout do procedimento desabsorção de hidrogénio.	90
Figura 69: Curvas de van't Hoff para várias ligas AB ₅	91
Figura 70: Curva PCI característica do LaNi ₅ à temperatura de 20°C.	93
Figura 71: Cinética de Absorção, com “RC chamber” correspondente à Secção 1 e “SC chamber” correspondente à Secção 2	94
Figura 72: Comportamento dos valores de pressão das secções 1 e 2	95
Figura 73: Solução para eliminação do pico de pressão inicial da secção 1.	96
Figura 74: Diminuição da secção 3 para resolução de problema relacionado com falta de pressão na secção 1. a)-Solução em projecto; b)- Solução final.	97
Figura 75: Aumento da secção 1 para resolução de problema relacionado com a falta de pressão na secção 1 a)-Solução em projecto; b)- Solução final.	97
Figura 76: Variações de pressão das secções 1 e 2 ao longo do estudo da cinética efectuada à pressão de 1,737 bar e à temperatura de 20°C.	98
Figura 77: Resultado no estudo da cinética incutidos pelo procedimento de introdução de nova pressão na secção 1	99
Figura 78: PCI de absorção a 20°C, obtida no equipamento concebido.....	102
Figura 79: Comparação qualitativa da curva PCI obtida e da curva PCI fornecida com o material.	103
Figura 80: LaNi ₅ no estado bruto	104
Figura 81: Dimensão das partículas da liga LaNi ₅	104
Figura 82: Dimensão média do material estudado.	105
Figura 83: Distância entre forno e manómetro de pressão (secção 2),.....	106
Figura 84: Número de moles correcto e número de moles errado de hidrogénio presentes na câmara de amostra vazia a 40°C	107
Figura 85: Número de moles correcto e número de moles errado de hidrogénio presentes na câmara de amostra vazia a 60°C	108
Figura 86: Número de moles correcto e número de moles errado de hidrogénio presentes na câmara de amostra vazia a 200°C	108
Figura 87: Equipamento desenvolvido	109

Lista de Tabelas

Tabela 1: Poder calorífico de diferentes combustíveis.....	xx
Tabela 2: Cenários de produção de Hidrogénio.....	4
Tabela 3 – Densidades e percentagem de hidrogénio armazenado	7
Tabela 4: Quadro resumo da determinação dos volumes totais das secções do circuito.....	61
Tabela 5: Valores para os quais foi estudada a cinética de absorção	100

Objectivos

- ***Projecto e Desenvolvimento de um equipamento para efectuar estudos de armazenamento de hidrogénio em novas soluções sólidas;***
 - escolha/justificação da metodologia base a ter em conta no dimensionamento do equipamento;
 - projecto, selecção, orçamentação, compra e montagem de todos os constituintes necessários ao funcionamento do equipamento;
 - desenvolvimento de uma *aplicação em LabView* para efectuar a aquisição e controlo das variáveis do processo, passível de efectuar uma panóplia de procedimentos, tais como;
 - procedimento *manual*, de forma a que o utilizador possa gerir um qualquer procedimento;
 - procedimento *automático* que engloba:
 - ciclos de *activação/decrepitação* do material;
 - *calibração do volume livre* da câmara de amostra, para determinar o volume livre cada vez que um novo material é sujeito a estudos;
 - *calibração do gradiente térmico* existente entre a câmara de amostra e o manómetro utilizado para medir as suas condições de pressão;
 - *purga do sistema* de forma a possibilitar a limpeza do circuito, sempre que seja pertinente;
 - *absorção* de forma a permitir efectuar estudos da cinética de absorção numa gama de pressão dos 0 aos 100 bar e temperatura dos 0 aos 500°C
 - *desabsorção* de forma a permitir efectuar estudos da cinética de desabsorção.

- Por último será efectuado o arranque do equipamento, com:
 - estudos da cinética de absorção da liga LaNi_5 , à temperatura isotérmica de 20°C ;
 - tratamento dos resultados da cinética numa curva PCT (Pressão \ Concentração \ Temperatura) de absorção à temperatura de 20°C .
 - a comparação qualitativa da curva PCI obtida com a característica do LaNi_5 . para as mesmas condições operatórias
 - confirmação da importância do procedimento activação, com observação das alterações que imprime no material, nomeadamente pela diminuição da dimensão das partículas.

Enquadramento

A utilização de hidrogénio como vector energético tem vindo a ganhar confiança junto da comunidade científica. A sua utilização é vista com bons olhos por conseguir, fazendo uso de uma fuel cell, gerar energia com um nível zero de emissões. A sua utilização em massa levaria a uma:

- redução do nível de emissão de poluentes para a atmosfera;
- descentralização das fontes energéticas derivadas do petróleo, eliminando a constante especulação dos seus preços.
- No caso extremo, que cada país se tornasse auto-suficiente a nível energético.

Um dos pontos críticos da sua utilização prende-se por soluções tecnologicamente eficientes para efectuar o seu armazenamento. Surge, com novas *soluções sólidas*, uma forma de armazenar hidrogénio em segurança que tende a superar o baixo rendimento do armazenamento nos estados líquido e gasoso. Existem *soluções sólidas*, como hidretos metálicos, capazes de armazenar hidrogénio à temperatura ambiente e à pressão atmosférica^[31]. No entanto, revelam ainda baixos rendimentos de armazenamento de hidrogénio. A grande corrida, nos dias de hoje, passa por encontrar um material de alto rendimento que opere a baixas temperaturas e pressão.

Existem duas grandes *metodologias*, uma *gravimétrica* e outra *volumétrica* que, baseando-se em diferentes princípios, permitem estudar uma solução sólida e quantificar o seu nível de desempenho ao armazenar hidrogénio.

Com base na *metodologia gravimétrica*, o objectivo principal passa por determinar a quantidade de hidrogénio que entra no material pela medição directa da sua massa, o que exige equipamentos de grande precisão e extrema sensibilidade, uma vez que massas muito reduzidas precisam ser quantificadas. A sensibilidade e capacidade exigidas por esta

metodologia levam a um aumento de preço dos equipamentos base. O facto de se medirem quantidades tão reduzidas leva também a uma redução na exactidão das medições.

Quanto à **metodologia volumétrica**, tem por objectivo determinar a quantidade de hidrogénio que interage com o material através de medições indirectas de volume, pressão e temperatura. O conhecimento exacto dos volumes postos em jogo é um dos grandes requisitos desta metodologia, pelo que é exigido que os volumes sejam bem calibrados. Torna-se ainda necessário que as condições de temperatura sejam bem controladas e que os manómetros utilizados para a medição da pressão instantânea sejam munidos de um bom nível de precisão.

O ponto-chave desta tese de mestrado passa pelo projecto e desenvolvimento de um equipamento que permita validar novas soluções sólidas desenvolvidas. De entre as metodologias apresentadas, a **volumétrica** é sem dúvida a de eleição para efectuar estudos de armazenamento de hidrogénio em soluções sólidas, tanto pelo seu carácter económico, como pela sua eficácia. É, portanto, a metodologia que servirá de base ao desenvolvimento do equipamento a projectar neste trabalho de mestrado.

Os componentes de maior peso para a concepção do equipamento são;

- o circuito, constituído por volumes criteriosamente calibrados;
- válvulas e manómetros de pressão de elevado nível de exactidão;
- um forno, com controlador PID para evitar variações de temperatura;
- uma aplicação desenvolvida em LabView[®] que permitirá efectuar a gestão das condições de pressão no circuito, de forma a tornar possível o estudo da cinética de armazenamento de hidrogénio.

Por último, será efectuado o arranque do equipamento com o estudo da cinética de absorção de hidrogénio na liga comercial LaNi₅ à temperatura ambiente de 20°C. Os resultados finais serão qualitativamente comparados com a curva característica do material.

Introdução

A queima desmesurada de combustíveis fósseis e os efeitos negativos que imprimem no meio ambiente desperta cada vez mais a atenção da sociedade em geral. Cerca de 27500 MegaTon de CO₂^[1] foram libertados no ano de 2004 em todo o mundo, provocando sérios problemas, tais como o aquecimento global por efeito de estufa, chuvas ácidas, mudanças dos ciclos naturais do ar e da água que reduzem a qualidade de vida da população afectada^[2].

Com vista a atenuar os efeitos resultantes, em grande parte, devido ao uso inapropriado de energia, a Comunidade Internacional tem vindo a reunir esforços que permitem concretizar uma eficiência energética. Tanto a Conferência de Estocolmo (1972)^[3], como a Cimeira do Rio ou Cimeira da Terra (1992)^[3], como o Protocolo de Quioto (1997)^[3] têm como objectivo racionalizar o uso de energia, impondo barreiras que impeçam uma catástrofe global futura com origem na falta de recursos e na poluição.

O Protocolo de Quioto, com entrada em vigor a 16/02/2005^[4] revela-se de extrema importância tendo sido pioneiro ao fixar um compromisso de redução vinculativo para os países desenvolvidos no que diz respeito à emissão de GEE (Gases de Efeito Estufa). Espera-se que o seu impacto se faça sentir globalmente e nos mais diversos sectores económicos^[4]. Ao assinar o protocolo de Quioto a Europa assumiu o compromisso de reduzir as suas emissões de GEE em 8% relativamente a 1990, durante o período de 2008 a 2012^[3].

Com tais compromissos surgiu a necessidade de apostar nas *energias renováveis* que, sendo consideradas mais limpas, também permitem satisfazer as necessidades de consumo energético respeitando os limites estipulados. Um leque bastante variado começou prontamente a ter lugar no nosso dia-a-dia, nomeadamente o aproveitamento da energia eólica, da energia solar, da biomassa e do biodiesel.

A energia eólica é uma das energias alternativas que desperta grande interesse junto de entidades e empresas para o desenvolvimento de projectos de grande envergadura e de retorno financeiro bastante atractivo^[5].



Figura 1: Parque eólico Offshore^[9]

Começam também a surgir grandes projectos que recorrem ao uso da energia solar, como o caso da Figura 2, o “Solar Two”, localizado a Este de Daggett, na Califórnia.^[6]

À parte de escassos projectos de grandes dimensões, a energia solar é frequentemente utilizada em pequenas aplicações domésticas, como a da Figura 3, permitindo uma boa eficiência energética do edifício. São os Governos, com a criação de normas e directivas, os principais responsáveis pelo incentivo à utilização de energias renováveis^[7].



Figura 2: Solar Two, Califórnia^[6]



Figura 3: Habitação auto-suficiente por utilização de energia solar^[8]

A par das energias enunciadas surge também a utilização de Hidrogénio para a produção de energia limpa. O Hidrogénio possui a mais alta energia por unidade de peso, comparativamente com qualquer outro combustível, Tabela 1.^[10]

Tabela 1: Poder calorífico de diferentes combustíveis

Combustível	PCS ^{*1} (25° e 1 atm) [KJ/g]	PCI ^{*1} (25° e 1 atm) [KJ/g]
Hidrogénio	141,86	119,93
Metano	55,53	50,02
Propano	50,36	45,60
Gasolina	47,50	44,50
Gasóleo	44,80	42,50

^{*1} Todo o combustível liberta uma porção de energia ao reagir com o oxigénio para formar água. Esta quantidade de energia é medida experimentalmente e quantificada através do que é designado por Poder Calorífico Superior (PCS) e Poder Calorífico Inferior (PCI). A diferença entre PCS e PCI é o “*calor de vaporização*” que representa a quantidade de energia necessária para vaporizar o líquido para combustível gasoso, assim como a energia necessária para converter a água em vapor^[11].

O hidrogénio é o elemento em maior abundância no Universo, o mais leve e o mais simples da tabela periódica de Mendeleiev, Figura 4. É conhecido desde há centenas de anos como um gás que se obtém quando o ácido sulfúrico diluído é posto em contacto com o ferro, sendo inflamável no ar. Henry Cavendish fez explodir misturas deste gás em contacto com o ar, fazendo uso de faíscas eléctricas (1784), e encontrou um produto que parecia “água pura”. Mais tarde Antoine Lavoisier deu ao gás o nome de “hidrogénio”, proveniente do grego “formar-água”^[12].

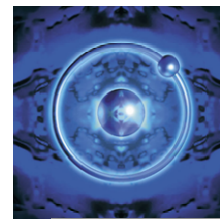


Figura 4: Representação gráfica de um átomo de hidrogénio^[17].

Na terra não existe hidrogénio livre, pelo que se encontra sempre associado a outros elementos. Para ser obtido “puro” é necessário gastar energia na dissociação de uma fonte primária. Assim, o hidrogénio nunca poderá ser referido como sendo uma fonte energética, mas sim como sendo um vector energético (moeda de troca) de uma fonte primária.^[12]

À semelhança dos hidrocarbonetos normalmente utilizados, o hidrogénio pode fornecer energia através da sua queima. Este processo térmico é limitado pela eficiência de Carnot que ronda os 25%^[32]. Para eficiências superiores, na casa dos 50-60% o hidrogénio é utilizado como combustível numa *fuel-cell*, sendo convertido quimicamente em energia eléctrica, pela Equação 1.

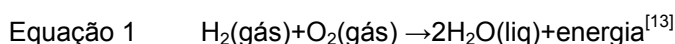
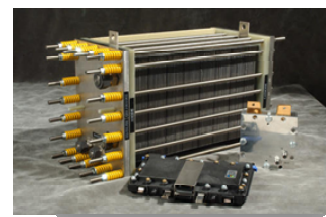


Figura 5: Módulo de Fuel cell^[16].

As *fuel cells* são consideradas uma tecnologia limpa, eficiente e silenciosa na conversão de energia^[14]. Cada *fuel cell* de Oxigénio-Hidrogénio fornece 0,8 V de tensão a 298K^[15]. Para potências superiores basta montá-las em série num módulo, como na Figura 5.

Um dos grandes desafios da utilização de hidrogénio prende-se pela falta de soluções tecnológicas economicamente eficientes e seguras para o seu armazenamento^[11].

Devido á sua baixa densidade volúmica 0,0899 Kg/m³^[18], armazená-lo no estado gasoso requer grandes volumes a baixas pressões ou altas pressões para volumes inferiores. Quando o espaço não é problema esta solução torna-se bastante viável. No entanto, caso um dos requisitos da aplicação passe pela optimização de espaço, por exemplo em aplicações móveis, surge a necessidade de utilizar tanques de alta pressão como o representado na Figura 6-a). Para além de perigoso, este método está fortemente

dependente da eficiência dos compressores utilizados. Contudo, nos dias de hoje, é o que mais se vê utilizado em protótipos.

Para evitar altas pressões pode-se armazenar hidrogénio no estado líquido. Surge porém um novo obstáculo, o de trabalhar a baixas temperaturas, -251 °C á pressão de 1 bar^[18] (temperatura de ebulição), o que exige a introdução de tanques criogénicos bastante complexos e dispendiosos, como o da Figura 6-b).

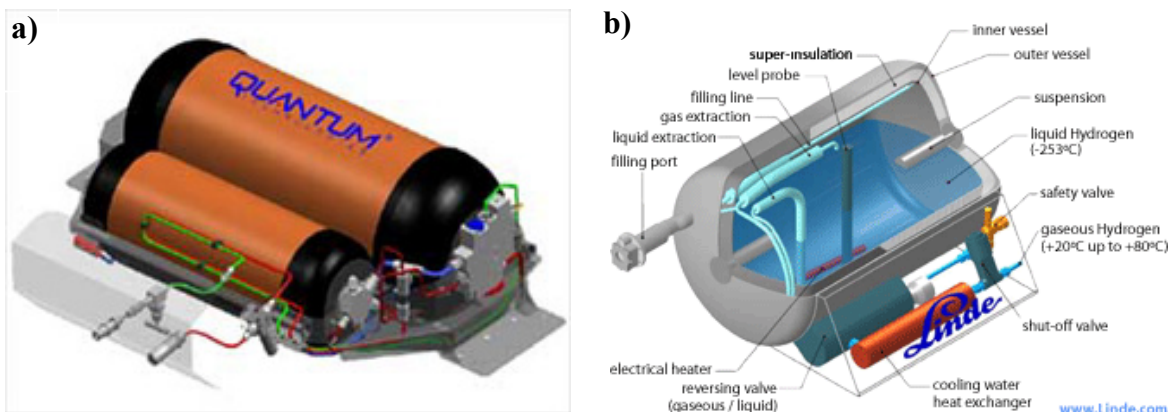


Figura 6: **a)** – Tanque de alta pressão (700bar) para armazenamento de hidrogénio gasoso; **b)** – Tanque criogénico para armazenamento de hidrogénio a baixas temperaturas (-273°C)^[31].

Apesar de no estado líquido se aumentar a densidade de armazenamento do hidrogénio, torna-se necessária uma elevada quantidade de energia para o fazer, perdendo-se ainda cerca de 40% da energia inicial contida no hidrogénio^[19]. Por outro lado, os perigos oriundos do uso de hidrogénio liquefeito são menores. Ocorrendo uma fuga, o hidrogénio líquido vai ter de aquecer, evaporando-se para a atmosfera muito lentamente, o que reduz o risco de auto-ignição.

Surge, porém, uma forma alternativa de armazenar hidrogénio a baixas pressões e temperaturas^[20]. Investigadores acreditam que a utilização de soluções sólidas, como hidretos metálicos, poderá representar um sistema ideal de armazenamento de hidrogénio^[21]. Contudo, apesar de terem já sido testadas milhares de ligas, nenhuma apresentou rendimentos que justifiquem a sua aplicação comercial^[21]. Esta limitação tende a ser superada pelo aparecimento diário de novos materiais.

Para que o desempenho de novos materiais possa ser estudado, torna-se necessário criar estratégias que, a nível laboratorial, permitam efectuar estudos de armazenamento de

hidrogénio. Existem duas grandes metodologias base que possibilitam o estudo das propriedades de armazenamento de hidrogénio em materiais sólidos.

- *Metodologia Volumétrica*, Figura 7-a); permite determinar a quantidade de hidrogénio que é armazenada pelo material através de correlações entre volumes calibrados.
- *Metodologia Gravimétrica*, Figura 7-b); permite determinar as quantidades de hidrogénio armazenado pelo material através da medição do peso de hidrogénio que é absorvido/desabsorvido.



Figura 7: **a)** - Equipamento que usa por base uma metodologia volumétrica^[63]
b) - Equipamento que usa por base uma metodologia gravimétrica^[64]

O hidrogénio é o elemento mais leve da tabela periódica, pelo que o erro cometido na *Metodologia Gravimétrica* tende a ser elevado. Exige que se recorra a equipamentos de grande sensibilidade e, consequentemente, de grande valor económico. Assim, a elaboração desta tese de mestrado tem por base a *Metodologia Volumétrica* que permitirá uma relação preço qualidade bastante mais acessível.

Esta dissertação de mestrado começa por dar, no *primeiro capítulo*, uma visão global das etapas necessárias à afirmação do hidrogénio como vector energético. Referem-se os factores a ter em conta para que seja possível a sua produção, o seu armazenamento, o seu transporte e utilização. O armazenamento de hidrogénio é apresentado como sendo um dos factores limitadores da sua utilização em larga escala. De forma a superar os baixos

rendimentos e elevados riscos pelo armazenamento de hidrogénio no estado líquido e/ou gasoso é enaltecida a utilização de soluções sólidas, como hidretos metálicos.

Efectuada a revisão bibliográfica segue-se o *segundo capítulo*, onde são introduzidas as metodologias base que permitem avaliar o nível de desempenho de soluções sólidas pelo estudo da sua cinética de armazenamento de hidrogénio. Procede-se à justificação da escolha da metodologia volumétrica como base para o projecto do equipamento a conceber. São ainda introduzidos os seus princípios, considerações de maior relevância e variáveis de que depende.

No *terceiro capítulo* é apresentado o projecto do equipamento desenvolvido para efectuar estudos das propriedades de armazenamento de hidrogénio em materiais sólidos, assim como todas as considerações que lhe são inerentes.

No *quarto capítulo* são descritos os resultados do arranque do equipamento. Activou-se a liga LaNi_5 e procedeu-se ao estudo da sua cinética de absorção de hidrogénio à temperatura ambiente de 20°C. Os resultados da cinética foram traduzidos numa curva PCT (Pressão/Concentração/Temperatura) que foi comparada qualitativamente com a curva característica fornecida com o material, para as mesmas condições operatórias. São apresentados os problemas enfrentados nos primeiros testes práticos, assim como a sua resolução. Paralelamente, foram efectuados estudos com vista a verificar a influência tanto da não idealidade do gás, como do gradiente térmico, para temperaturas superiores à ambiente, existente entre a câmara de amostra e o manómetro de pressão. Por fim, é apresentado um resumo do esforço financeiro tido na construção do equipamento.

No *quinto capítulo* são apresentadas as conclusões gerais do trabalho desenvolvido.

No *sexto capítulo* são apresentados um conjunto de ideias e sugestões para trabalhos futuros no sentido de complementar e melhorar os resultados obtidos no decorrer deste trabalho de mestrado.

Capítulo I

Neste capítulo apresenta-se uma visão global dos passos necessários ter em conta para que o hidrogénio seja considerado um vector energético sustentável em aplicações futuras. Focaliza-se a problemática do seu armazenamento, introduzindo-se a utilização de materiais, como os Hidretos Metálicos, como um método promissor capaz de superar a ineficácia dos métodos gasoso e líquido. Apresentam-se ainda metodologias capazes de, a uma escala laboratorial, interpretar o desempenho de novos materiais em estudo/desenvolvimento.

1. Revisão Bibliográfica

Na primeira metade do século XIX a Europa subsistia de um sistema energético baseado na utilização da força animal e da madeira. Actualmente os combustíveis fosseis constituem a principal fonte de energia para a maioria dos sectores, pelo que se afigura difícil a sua dissociação da sociedade moderna^[22].

É esperado que o consumo global de energia aumente drasticamente nas próximas décadas, tanto pelo crescimento populacional, como pelo aumento da qualidade de vida. Para compensar a falta de energia terá de se verificar um aumento da sua capacidade de produção pela utilização de fontes energéticas mais seguras e diversificadas com estratégias bem-sucedidas na redução de emissões poluentes^[23].

Com a entrada do hidrogénio no sector energético de alguns países, avizinham-se mudanças neste sector com importantes contribuições para a diversificação energética. A comunidade internacional reconhece o hidrogénio como o componente chave de um sistema energético limpo e sustentável, utilizado como vector energético nos sectores eléctrico, industrial, comercial, residencial e dos transportes^[22].

No entanto são muitos os obstáculos que se opõem a uma economia baseada no uso de Hidrogénio como vector energético. Para que seja possível a sua **utilização** torna-se necessário projectar técnicas viáveis para a sua **produção**, o seu **armazenamento** e o seu **transporte**^[11].

São estas as etapas chave que serão introduzidas em mais detalhe neste capítulo.

1.1. Produção de hidrogénio

Não existem reservas naturais de hidrogénio, no entanto podemos encontrá-lo na composição de algumas matérias como; o gás natural (aproximadamente 95% do gás natural é constituído por metano – CH_4); a biomassa (celulosa ($\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$)_n); os hidrocarbonetos (carvão, petróleo); a água (H_2O).

Todos os métodos de produção de hidrogénio são baseados na sua separação a partir dos elementos que o contêm. Existem vários tipos de processos que possibilitam esta separação, uns desenvolvidos e em fase de comercialização, como o caso dos métodos *térmico* e *químico* e outros ainda em fase de desenvolvimento, como o caso do método *biológico*, presentes na Tabela 2.

Uma das vantagens do hidrogénio é a capacidade de ser produzido a partir de um vasto leque de recursos energéticos e matérias-primas, permitindo a cada país ou região utilizar os que mais se adequem à sua realidade. Assim, a escolha do melhor método de produção de hidrogénio depende da disponibilidade de matéria-prima de cada país, da quantidade que se pretende produzir e do seu grau de pureza.

Da Tabela 2 pode-se dar conta das três grandes metodologias utilizadas para produção de hidrogénio, com os respectivos processos associados.

Tabela 2: Cenários de produção de Hidrogénio^[25]

Método	Processo	Matéria-prima	Energia	Emissões
Térmico	<i>Reforming</i>	Gás Natural	Vapor a alta temperatura	CO_2
	Hidrólise termoquímica	Água	Calor a partir de energia nuclear	Sem emissões
	Gaseificação	Carvão e biomassa	Vapor, oxigénio, calor e pressão	Algumas
	Pirólise	Biomassa	Vapor a média temperatura	Algumas
Eléctrico	Electrólise da água	Água	Electricidade	Varia com fonte
	Fotoelectroquímico	Água	Luz solar	Sem emissões
Biológico	Fotobiológico	Água e algas	Luz solar	Sem emissões
	Digestão anaeróbica	Biomassa	Calor	Algumas
	Fermentação	Biomassa	Calor	Algumas

No que diz respeito ao método térmico, a ideologia inicial de uma economia baseada no hidrogénio é contrariada, uma vez que para o produzir continua-se a depender de energias fósseis e consequentemente poluentes. Além disso, a produção de hidrogénio através deste

método fica mais cara por unidade energética do que se o combustível fosse simplesmente utilizado por combustão. No entanto, diariamente, a indústria produz cerca de 2 831 684,66 m³ de hidrogénio, dos quais 99% é produzido utilizando esta metodologia.

As tecnologias de exploração de energias renováveis, como os aerogeradores, revelam-se extremamente vantajosas pois permitem gerar electricidade para produzir hidrogénio a partir da electrólise da água, sem qualquer emissão de gases de efeito estufa. No entanto, em geral, as fontes de energia utilizadas na realização da electrólise da água são não renováveis e consequentemente poluidoras, o que se apresenta como uma séria desvantagem, por ser necessário grandes quantidades de energia.

As cianobactérias, usualmente designadas por algas azuis-verdes, constituem um grupo grande e diversificado de microrganismos fotoautotróficos (organismos que usam a luz como fonte de energia e o carbono inorgânico (CO₂) como fonte de carbono^[29]). Há registos fósseis que indicam que algumas das suas formas surgiram há cerca de 3.500 milhões de anos e terão tido um papel crucial na libertação de oxigénio para a atmosfera^[28].

Em consórcio com outros microrganismos poderá fornecer energia suficiente, de forma limpa, para a realização de processos de carácter ambiental, como por exemplo, a bioremediação^[28], que consiste no controle e manipulação de processos biológicos microbianos “in situ” de forma a conseguir-se uma elevada taxa de degradação de matérias poluentes^[30].

Nos dias de hoje concentram-se esforços no sentido de aumentar o rendimento de produção de hidrogénio por cianobactérias, nomeadamente pela adição de catalisadores, pelo facto de constituírem um sistema viável de produção de energia não poluente.

1.2. Metodologias de armazenamento

Uma vez que o hidrogénio é tomado como um vector energético, armazená-lo corresponde a armazenar energia. Torna-se interessante a ideia de armazenar energia que fora outrora produzida de forma limpa e independente da utilização das energias fósseis, como por exemplo, no caso de ter sido produzido através da hidrólise da água pela utilização de energias renováveis. A introdução desta linha de raciocínio possibilitaria uma revolução na economia da maior parte dos países agora dependentes das energias fósseis oriundas de outras paragens.

O *state-of-the-art*, no que diz respeito ao armazenamento de hidrogénio, inclui tanques de alta pressão (700 bar) para o seu armazenamento no estado gasoso, tanques criogénicos (-253°C) para hidrogénio no estado líquido e diversas ligas metálicas em estudo para o seu armazenamento no estado sólido.^[38] Investigadores procuram ligas com bons rendimentos a pressões e temperaturas perto da atmosférica e ambiente, respectivamente.^[31]

Para que se tenha um termo de comparação qualitativo, relativamente à eficiência de cada uma das diferentes metodologias introduzidas para efectivar o armazenamento de hidrogénio, propunha a observação da Figura 8.



Figura 8: Volume ocupado por 4Kg de hidrogénio quando armazenado no estado gasoso, a 200 bar, líquido, a -253°C e sólido pelo uso de hidretos metálicos^[32].

Comparando o mesmo peso de hidrogénio (4Kg) armazenado no estado gasoso a 200bar e no estado sólido (hidreto Mg₂NiH₄), verifica-se uma diferença de volume cerca de 5 vezes

inferior, devido a uma densidade de armazenamento de hidrogénio superior no caso do hidreto, como pode ser visto na Tabela 3.

Tabela 3 – Densidades e percentagem de hidrogénio armazenado em diferentes materiais^[33]

<i>Material</i>	<i>Átomos de hidrogénio por cm³</i> <i>(x 10²² átomos)</i>	<i>% de peso que é</i> <i>hidrogénio(%)</i>
<i>Hidrogénio gasoso 200bar</i>	0.99	100
<i>Hidrogénio líquido 20K</i>	4.2	100
<i>Hidrogénio Sólido 4.2K</i>	5.3	100
<i>MgH₂</i>	6.5	7.6
<i>Mg₂NiH₄</i>	5.9	3.6
<i>FeTiH₂</i>	6.0	1.89
<i>LaNi₅H₆</i>	5.5	1.37

Para determinadas aplicações, nomeadamente as móveis, esta redução de espaço revela-se fulcral para a implantação do hidrogénio como combustível.

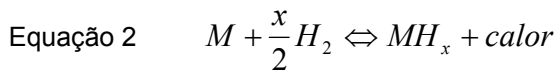
Contudo, os hidretos metálicos apresentam imitações no que diz respeito ao armazenamento de hidrogénio. É de interesse a sua introdução neste capítulo, apresentando as suas propriedades mais relevantes, bem como a sua família.

1.2.1. Hidretos Metálicos

A utilização de ligas metálicas no armazenamento de hidrogénio tem vindo a ter cada vez mais aceitação no seio da comunidade científica. Uma vez optimizadas, as ligas ideais permitirão suprimir as propriedades adversas características do armazenamento de hidrogénio no estado gasoso e líquido, passando a usufruir-se de menores riscos e superiores rendimentos energéticos no seu armazenamento.

1.2.1.1. Formação

O termo “Hidreto Metálico” pode ser definido como sendo um composto no qual existe uma ligação metal-hidrogénio. Um hidreto pode sempre ser obtido pela reacção directa do metal com o hidrogénio gasoso de acordo com a Equação 2, reversível^[36];



O metal genérico M aparece como produto da reacção associado a molécula(s) de hidrogénio, sob a forma de MH_x . É a este composto que se dá o nome de hidreto metálico, cujas características dependem do metal de origem (M).

1.2.1.1.1. Fase α e Fase β

A formação de um hidreto é caracterizada pela formação de duas fases distintas; a **fase α** caracterizada pela existência de uma pequena quantidade de hidrogénio no hidreto e a **fase β** onde o hidreto se encontra totalmente formado (Figura 9).

O armazenamento de hidrogénio dá-se com difusão de hidrogénio através da fase β , desde a superfície da partícula até à interface de transição de fases, onde forma hidretos da fase β adicionais até se atingir o estado em que a partícula está repleta de hidretos na fase β . O processo de descarga de hidrogénio dá-se exactamente no sentido contrário, da fase β para o exterior, por difusão de hidrogénio através da fase α , recombina-se na sua forma molecular^[37].

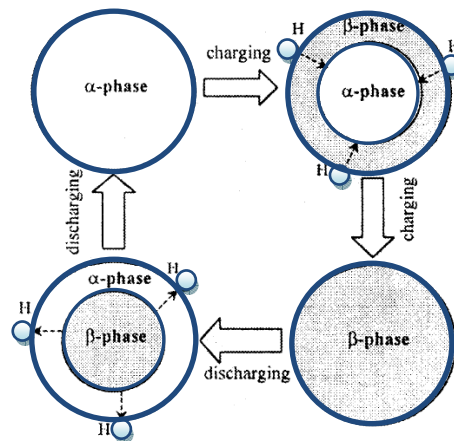


Figura 9: Esquemática da fase de transição na formação de hidretos^[37].

Este processo é limitado pelo coeficiente de difusão das fases em que se encontra e depende bastante do tamanho das partículas. Estudos mostram que o coeficiente de difusão na fase β é uma ordem de grandeza inferior á da fase α pelo que a difusão de hidrogénio

naquela fase se torna mais lenta^[37], o que leva a cargas de hidrogénio imperfeitas, especialmente na presença de partículas grandes.

1.2.1.1.2. *Absorção e Adsorção de hidrogénio*

O hidrogénio é armazenado em materiais essencialmente por **absorção** e **adsorção**^[31].

A adsorção é um fenómeno de adesão reversível por acumulação de hidrogénio na superfície da liga metálica porosa, pelo que, quanto maior for a superfície de contacto disponível, maior será a quantidade de hidrogénio adsorvido. Com o intuito de aumentar o rendimento do material procede-se muitas das vezes ao aumento da superfície de contacto pela utilização de metodologias de preparação.^[31]

O processo *Ball Milling*, Figura 10, é bastante utilizado na preparação de amostras. Através de um movimento contínuo faz com que esferas choquem consecutivamente entre si e interajam com o material base, reduzindo-o em partículas cada vez mais pequenas, como é ilustrado esquematicamente na Figura 10-b).

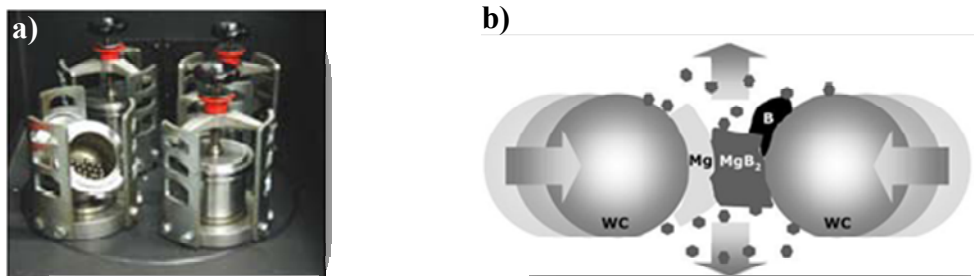


Figura 10: Processo ball milling para preparação de amostras

Ainda com o objectivo de aumentar a superfície de contacto, começam a ser testados novos materiais á escala do manómetro.

A diferença entre adsorção e absorção reside no facto de que, na absorção o fluido mistura-se com o absorvente para formar uma solução^[35], não se limitando ao contacto superficial.

Uma representação esquemática de absorção física é ilustrada na Figura 11, com visualização gráfica da energia potencial necessária para que se efective a entrada dos átomos de hidrogénio no metal base, para formação do hidreto.

Na interface, as moléculas de hidrogénio são dissociadas em átomos capazes de serem absorvidos pelo metal. Com a sua difusão no metal, inicia-se a formação do hidreto pela fase α . O aumento do número de átomos de hidrogénio na estrutura metálica leva a transição de fases até ser obtida a nova fase β , com o hidreto completamente formado.

Verifica-se um decréscimo da energia potencial dos átomos ao serem confrontados com um obstáculo, a interface. São as forças de Van Der Waal's as responsáveis por este comportamento.^[36] Em contrapartida, essa perda é superada quando os átomos entram nos espaços intersticiais vazios.

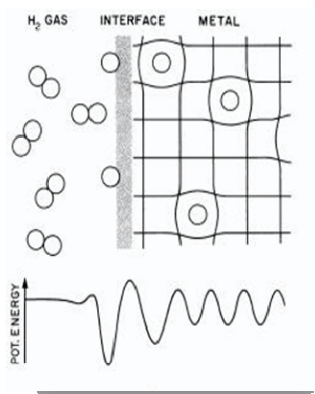


Figura 11: Esquema representativo da absorção física de hidrogénio numa liga metálica^[36].

1.2.1.2 Propriedades dos hidretos

1.2.1.2.1 Cinética

O estudo da cinética fornece a relação existente entre a concentração de hidrogénio no material ao longo do tempo, ou seja, a taxa de hidrogénio que é absorvido ou desabsorvido pelo material.

A cinética é um processo bastante sensível, pelo que existe uma panóplia de factores que, não sendo controlados, poderão afectá-la negativamente, induzindo as quantificações de hidrogénio armazenado em erro^[54].

A cinética é:

- reduzida pela presença de óxidos e facilitada com a introdução de substâncias catalíticas, pelo que o estado superficial do material terá de ser tido em conta. A camada de óxidos deve ser eliminada pela activação do material.
- afectada pela taxa de dissociação de hidrogénio molecular na superfície do material. Quanto maior for a taxa de dissociação, mais hidrogénio atómico fica disponível para ser absorvido.
- afectada pela taxa de difusão de hidrogénio atómico através dos interstícios do material. Quanto maior for a taxa de difusão mais átomos de hidrogénio são absorvidos.

É impossível controlar todos os parâmetros envolvidos na cinética. Porém, podem ser tomadas medidas que visem minimizar os efeitos que lhe são negativos;

- utilizando o processo ball-milling como tratamento prévio de forma a reduzir o tamanho médio das partículas, facilitando a difusão de hidrogénio;
- submetendo o material a um processo de activação prévio que possibilita o seu pleno funcionamento com eliminação das camadas de óxidos;
- utilizando hidrogénio o mais puro possível, reduzindo a possibilidade de contaminação;
- mantendo o procedimento sob condições isotérmicas. Esta revela-se de extrema importância uma vez que a cinética é especialmente sensível a alterações de temperatura.

1.2.1.2.2 *Curvas PCT*

O resultado adquirido do estudo da cinética sujeito a tratamento dá origem às curvas PCT. A disposição dos resultados sob a forma das curvas PCT favorece a percepção imediata das condições de pressão e temperatura em que o material idealmente opera, como na Figura 12.

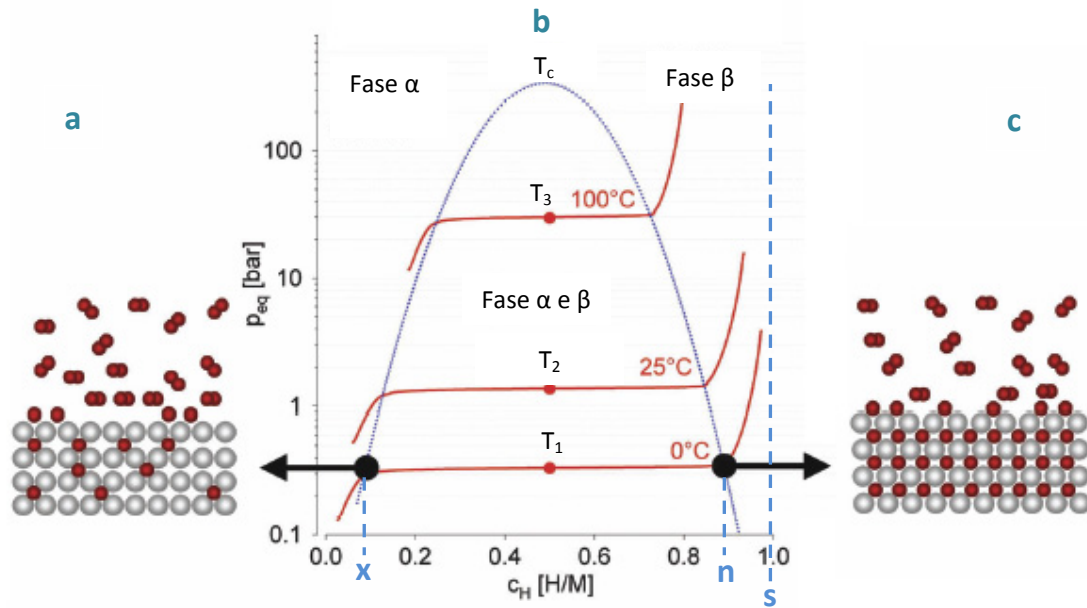


Figura 12: Linhas PCT características de um hidreto para diferentes temperaturas (b), com respectiva representação esquemáticas das fases α e β (a e c)^[55].

Para a temperatura mais baixa T_1 , o hidrogénio dissolve-se no metal até atingir a sua solubilidade limite em x . Neste intervalo o hidreto encontra-se em formação (“fase α ”). A adição de mais hidrogénio resulta na formação de uma fase não-estequiométrica, MH_n , coexistindo as “fases α e β ”. A presença de uma fase adicional no sistema diminui o número de graus de liberdade e a pressão de hidrogénio mantém-se constante no intervalo de x a n , surgindo o patamar de pressão patente na Figura 12.

Passando o ponto n , a pressão começa de novo a aumentar até ser atingido o valor estequiométrico s sinal que, para esta gama de temperatura, o material se encontra saturado, com todos os espaços intersticiais preenchidos com hidrogénio (“fase β ”).

Com o aumento da temperatura, a solubilidade de hidrogénio no metal aumenta pelo que o patamar de pressão se apresenta cada vez mais curto, traduzindo-se numa maior rapidez de formação do hidreto.

A concentração, ou a capacidade que o hidreto tem de armazenar hidrogénio é normalmente definida pelo número de átomos de hidrogénio por molécula de metal H/M . O seu valor máximo $(H/M)_{\text{máx}}$ é verificado para a zona de transição da “fase α e β ” para a “fase β ” correspondente à zona final do patamar constante, patente na Figura 13-b).

A capacidade reversível $\Delta(H/M)$ apresenta-se igualmente de utilidade por definir a quantidade de hidrogénio que o hidreto consegue armazenar.

Assim, a gama correspondente ao patamar de pressão constante é a que interessa para definir as propriedades de armazenamento do material. ^[39]

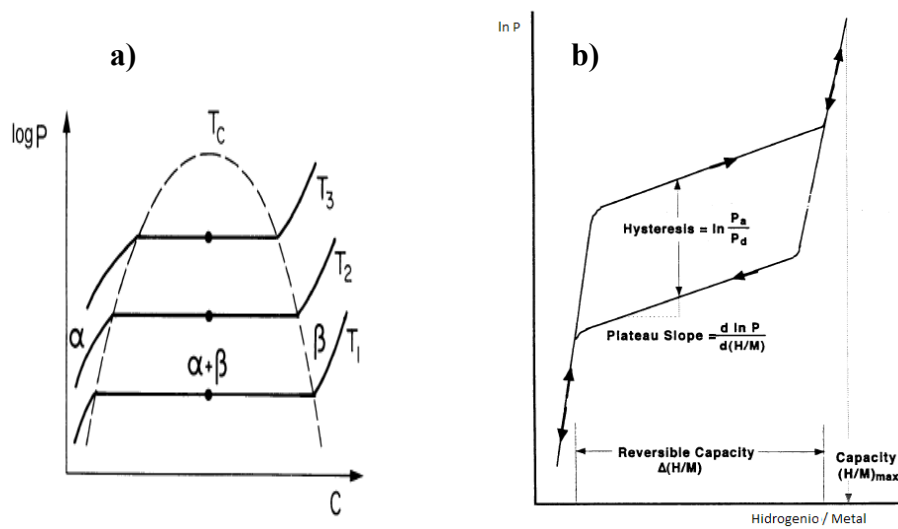


Figura 13: Representação das curvas de Pressão-Concentração-isotérmicas, **a)**- teóricas **b)**- reais, referentes aum determinado hidreto metálico ^[39].

Da Figura 13 é notória a diferença existente entre as curvas teóricas em **a)** e as reais em **b)**. Nas curvas reais, as PCT's mostram diferentes percursos na absorção e na desabsorção e ainda um declive dado por uma variação de pressão no patamar $\Delta(H/M)$, não existente nas teóricas. São as características adversas dos hidretos as responsáveis por estas diferenças, uma vez que tendem a reduzir a sua eficiência.

1.2.1.2.3 Rectas Van't Hoff

As PCT's, vistas anteriormente, resultam do estudo da cinética do material e permitem uma rápida percepção das condições operatórias para temperaturas constantes (Isotérmicas). Por sua vez, tendo-se construído as PCT's para as temperaturas pretendidas,

procede-se a uma conversão final para as rectas de Van't Hoff que permite quantificar a energia colocada em jogo no processo de armazenamento de hidrogénio no material em estudo.

A equação Termodinâmica de equilíbrio é definida pela constante de equilíbrio K e algumas variáveis, Equação 3^[40];

Equação 3 $RT \ln K = \Delta H - T\Delta S$

onde ΔH e ΔS correspondem à variação da entalpia e entropia, respectivamente, durante a reacção. Para a reacção sólido-gás, a constante de equilíbrio passa a ser a pressão do gás, introduzindo a equação de Van't Hoff (Equação 4);

Equação 4 $\ln P = \frac{\Delta H}{RT} - \frac{\Delta S}{R}$

Correlacionando graficamente os valores de Pressão e Temperatura, colocando nas abcissas o logaritmo do valor de Pressão ($\ln(P)$) e nas coordenadas o inverso da Temperatura ($1/T$), obtém-se as chamadas rectas de Van't Hoff, Figura 14. Estas rectas descrevem o comportamento dos hidretos metálicos, permitindo uma rápida percepção das gamas de Pressão e Temperatura em que o Hidreto opera idealmente.

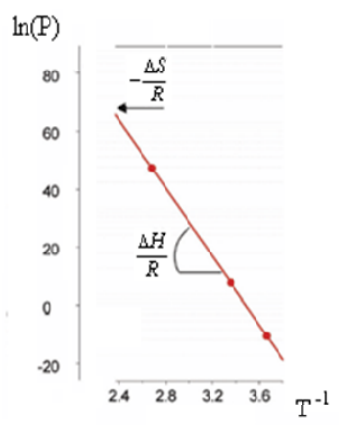


Figura 14: Representação de uma curva de Van't Hoff^[39].

A entalpia é proporcional ao declive da recta obtida e revela-se de extrema importância no estudo dos hidretos, pelo que fornece a quantidade de energia envolvida no ciclo de armazenamento. A formação do hidreto dá-se com libertação de energia (exotérmica), pelo que o valor da entalpia é negativo. Por outro lado, a libertação de hidrogénio necessita de energia (na forma de calor), para que possa ocorrer.

Para que a aplicação do hidreto seja rentável, a entalpia deve ser o mais baixa possível. Surge então a necessidade de trabalhar a baixas temperaturas ($<100^{\circ}\text{C}$) e baixas pressões ($<10\text{bar}$).

De acordo com a Equação 4, a entalpia afecta directamente a estabilidade do hidreto, uma vez que a pressão p é exponencialmente proporcional.

1.2.1.2.4 *Activação*

A activação é um dos procedimentos de maior importância, pelo que na sua ausência o estudo da cinética de armazenamento vê-se comprometido.

A facilidade com que o hidrogénio entra na liga depende de vários factores; da estrutura superficial; da presença de espécies catalíticas e ainda da existência de filmes de óxidos que funcionam como barreiras.

Basicamente o processo de activação consiste na quebra das superfícies de óxidos, aumentando o a capacidade de armazenamento de hidrogénio por parte do material. É normalmente um processo lento que tem de ser efectuado a altas temperaturas e/ou pressões^[53].

Uma segunda fase de activação envolve quebra interna das partículas metálicas por decrepitação com diminuição do seu tamanho médio e consequente aumento da superfície de contacto, o que justifica o armazenamento de maiores quantidades de hidrogénio.

1.2.1.2.5 *Decrepitação*

Decrepitação significa a auto-pulverização de partículas metálicas em pó. É um fenómeno que resulta da combinação da mudança de volume e da propensão que as ligas têm em quebrar, especialmente quando contêm hidrogénio.

Por resultar numa diminuição significativa das partículas, o circuito utilizado para estudar o material necessita estar preparado, fazendo uso de filtros, a fim de evitar a migração dos finos graus para lugares indesejados, como válvulas, com consequente danificação.

A decrepitação afecta positivamente o armazenamento de hidrogénio uma vez que a consecutiva quebra das partículas se traduz num aumento de superfície de contacto disponível. Este aumento revela-se de excelência por permitir que uma maior quantidade de hidrogénio possa ser armazenada.

1.2.1.2.6 *Resistência a impurezas*

A resistência a impurezas apresenta-se como uma propriedade bastante importante por afectar directamente o rendimento do hidreto. Dependendo da sua resistência poderão ocorrer diversos tipos de estragos:

Envenenamento - verificando-se uma perda muito rápida da capacidade de armazenamento de hidrogénio, sem contudo ser afectada a cinética inicial;

Retardamento - a cinética é rapidamente perdida sem perda da capacidade de absorção de hidrogénio;

Reacção - a liga reage quimicamente com o hidrogénio;

Inócuo - não são verificados estragos a nível da superfície do material mas ocorre uma perda da cinética, por problemas de difusão do hidrogénio no metal base^[42].

O hidrogénio deverá ser o mais puro possível pelo que a adição de impurezas inibe irreversivelmente o hidreto metálico. Os estragos provocados pelo *envenenamento* e *retardamento* podem ser normalmente recuperados.

Uma elevada resistência a impurezas garante a estabilidade cíclica do hidreto, evitando a perda de reversibilidade.

1.2.1.3 Família de elementos que formam hidretos metálicos

A maioria dos elementos simples absorve hidrogénio muito facilmente, porém, possuem normalmente gamas de operação fora das consideradas rentáveis/ideais, Figura 15.

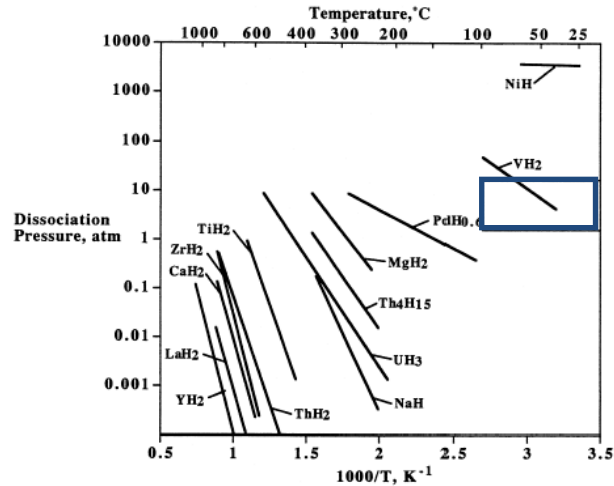


Figura 15: Gamas de operação (temperatura e pressão) de alguns hidretos elementares^[34].

A maior parte dos elementos simples armazenam hidrogénio a altas temperaturas e pressão. Apenas o Vanádio se enquadra na gama de aplicação considerada ideal, temperatura inferior a 100 e pressão de 0 a 100 bar. No entanto, o seu rendimento de armazenamento é muito reduzido, pelo que a sua utilização individual não é viável.

Com vista a melhorar tais propriedades torna-se necessário combinar elementos. Surgem então diferentes famílias, patentes na Figura 16.

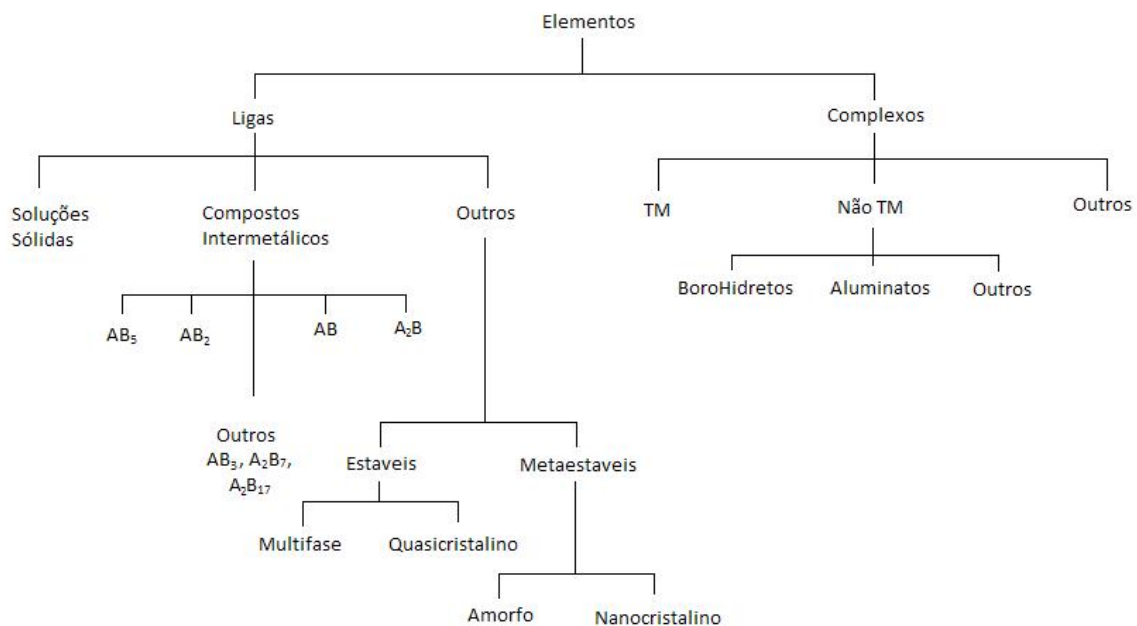


Figura 16: Família de ligas e complexos que formam hidretos^[34].
TM - metais de transição

Elementos denominados por “A”, que apresentam gamas de aplicação de temperatura e pressão consideradas de excelência (0-100°C e 0-10atm), mas eficiências de armazenamento reduzidas, são combinados com elementos denominados “B”, que possuem bons resultados a nível de eficiência de armazenamento de hidrogénio mas porém em gamas de temperatura e pressão longe das ideais. Desta combinação surgem os Compostos Intermetálicos mencionados na Figura 16, nomeadamente AB, AB₅, AB₂ e A₂B. Dentro de cada uma destas famílias, as combinações entre os elementos primários A e B podem ser as mais variadas possíveis.

As diversas combinações dos elementos A e B dão origem a compostos intermetálicos que armazenam hidrogénio nas gamas de Temperatura e Pressão de referência, como pode ser visto pela Figura 17 e pela Figura 18.

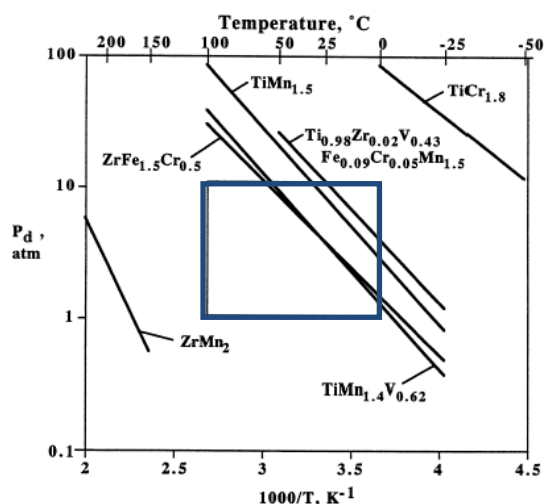


Figura 17: Curvas de van't Hoff para várias ligas AB₂^[41].

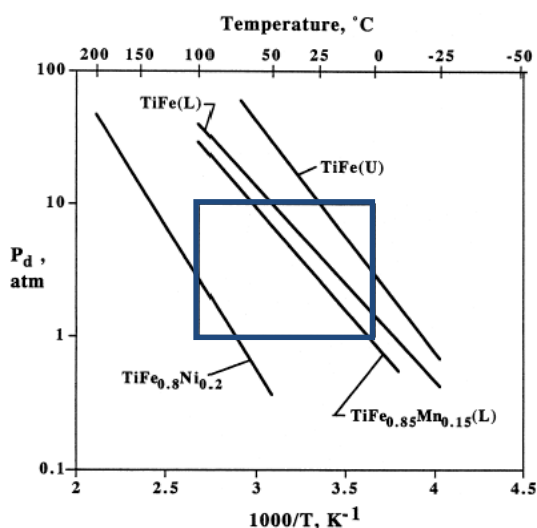


Figura 18: Curvas de van't Hoff para várias ligas baseadas em TiFe^[41].

Uma outra família capaz de formar hidretos é o representado pelos elementos complexos que, na sua maioria, são formados por metais de transição do *bloco d* da *tabela periódica*^[41], também patente na Figura 16.

1.2.1.4 Aplicações de hidretos

Os hidretos metálicos possuem uma vasta gama de aplicação. São normalmente utilizados para:

- armazenamento de hidrogénio;
- compressão de hidrogénio
- termo-motores;
- armazenamento de calor;
- bombas de calor;
- baterias;
- metalurgia de pós;
- sensores e actuadores;
- separação isotópica;
- separação e purificação de hidrogénio.

1.2.1.4.1 Armazenamento de Hidrogénio

O número de átomos de hidrogénio por unidade de volume presente na maioria dos hidretos metálicos é superior ao existente no hidrogénio no estado líquido e, nalguns casos, mesmo superior ao presente no hidrogénio no estado sólido, como patenteado anteriormente, na secção 1.2, Tabela 3. Como resultado das grandes densidades de hidrogénio, os hidretos metálicos eram utilizados como moderadores de neutrões em reactores nucleares. No início dos anos 70, em resultado da crise energética, a procura de energias alternativas ao petróleo levou a ter em consideração a possível utilização de hidrogénio como combustível^[45].

As ligas metálicas utilizadas para o armazenamento de hidrogénio conseguem absorver e libertar quantidades de hidrogénio sem comprometer a sua própria estrutura, com uma notável capacidade selectiva, absorvendo apenas e só hidrogénio^[31]. A sua gama de funcionamento é muito vasta e característica de cada tipo de hidreto, como se pode verificar na Figura 19, que diz respeito á gama de pressões e temperaturas em que os hidretos operam.

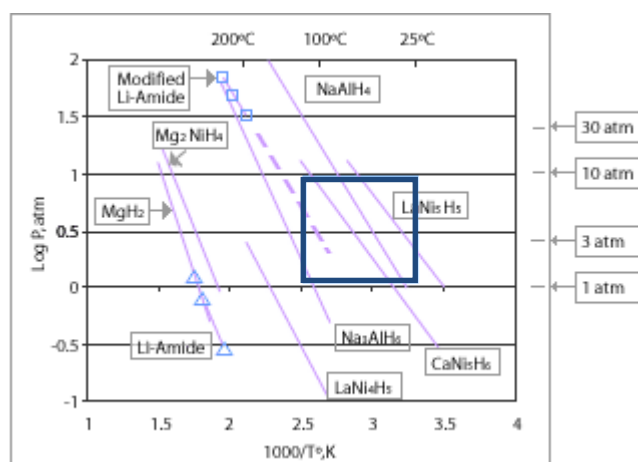


Figura 19: Gamas operatórias para diferentes hidretos metálicos (linhas de Van't Hoff)^[31].

O hidreto a utilizar depende da aplicação pretendida. Nas aplicações móveis, por utilização de uma *fuel cell* para conversão do hidrogénio através de, por exemplo, uma *polymer electrolyte membrane (PEM)*, pretende-se trabalhar numa gama de pressão entre 1 e 10 bar e numa gama de temperatura entre 25 e 100°C^[31], quadrado a azul na Figura 19. Nesta gama de temperatura pode-se aumentar o rendimento da reacção total ao fazer uso da temperatura libertada pela *fuel cell*, aproveitando-a para o processo de desabsorção de hidrogénio. Para além disso, esta gama de pressões e temperatura, por serem relativamente baixas, permitem maior segurança da aplicação.

1.2.1.4.2 Armazenamento de Calor

O alto calor de formação dos hidretos metálicos, associados à sua fácil reversibilidade, leva à sua utilização para armazenamento de energia sob a forma de calor, por exemplo, numa casa.

O conceito de armazenar calor solar é ilustrado na Figura 20.

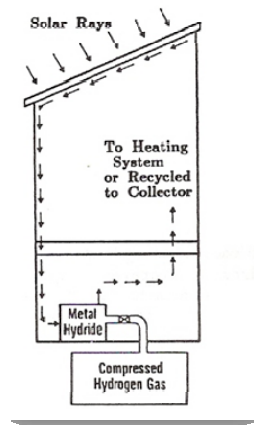
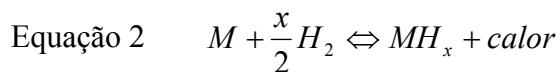


Figura 20: Sistema para armazenamento de energia sob a forma de calor solar pela utilização de hidretos metálicos^[45].

Um reservatório contendo hidretos metálicos na cave da casa é aquecido pela energia solar fazendo uso de um equipamento para o efeito. O hidrogénio libertado pelo hidreto através da reacção inversa da Equação 2 é transferido para um reservatório de armazenamento localizado fora da casa.



Como muitos dos hidretos metálicos possuem altas pressões de dissociação de hidrogénio, quando sujeitas às temperaturas obtidas pela energia solar, o hidreto actua como compressor, colocando hidrogénio a pressões elevadas no reservatório de armazenamento. O calor é recuperado quando o hidrogénio armazenado é colocado de novo no hidreto, ocorrendo com libertação de calor. Este calor pode ser aproveitado para aquecer água ou o ambiente da habitação.

O método descrito não se mostrou suficientemente rentável para aplicações comerciais, no entanto, o conceito foi expandido e utilizado em bombas de calor pela utilização de pares de hidretos metálicos.

1.2.1.4.3 Baterias

A primeira aplicação de ligas normalmente utilizadas em armazenamento de hidrogénio em baterias foi introduzida por Justi e Ewe no início dos anos setenta^[49].

A nova bateria não atraiu muita atenção devido ao alto preço e baixo rendimento das ligas. No entanto, com a crise de petróleo de 1975, surgiu a necessidade de estudar e descobrir novos materiais. Estes viriam a possibilitar a afirmação dessas baterias por aplicação de ligas mais rentáveis. Ligas a baixo custo e com um prazo de vida superior, foram desenvolvidas e aplicadas em eléctrodos de hidretos metálicos^[49].

Nas últimas décadas várias aplicações passaram a ser alimentadas por baterias, como, de entre outras, câmaras de filmar/fotografar, computadores portáteis, telemóveis. A produção de pequenas baterias de Ni-Cd (Níquel-Cádmio) para estas aplicações aumentou rapidamente em cerca de 10% ao ano, havendo já em 1990 cerca de 2 biliões de baterias em utilização. Com tamanha utilização verificou-se uma redução drástica da fonte de cádmio que se traduziu num aumento do seu preço. Por outro lado começou por se demonstrar uma certa preocupação ambiental, apelando-se á reciclagem das baterias em fim de vida^[49].

Baterias mais amigas do ambiente, com maiores densidades energéticas e maior prazo de vida começaram a ser necessárias. As baterias Ni-MH, Níquel-Hidreto Metálico, como as ilustradas na Figura 21, vão de encontro a tais requisitos sociais. São quase livres de preocupações ambientais e possuem fontes quase inesgotáveis. A sua densidade energética é cerca de uma e meia a duas vezes superior ás das baterias Ni-Cd, assim como o seu ciclo de vida^[49].



Figura 21: Baterias Ni-MH, Níquel-Hidreto Metálico^[50].

1.2.1.4.4 *Metalurgia de Pós*

A formação de hidretos, pela absorção de hidrogénio, leva a que tanto os metais de transição como as ligas se expandam consideravelmente com auto-pulverização das partículas obtendo-se um pó refinado, por decrepitação, como visto anteriormente. Este processo tem vindo a ser utilizado na preparação de pós de diversos metais, como o Ti, Th, Zr, para posterior utilização em compactações de formas desejadas. Mais recentemente esta técnica tem sido utilizada para preparar pós de ligas para a produção de materiais magnéticos como o SmCo_5 e $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ ^[45].

1.2.1.4.5 *Sensores e Actuadores*

Fazendo uso do aumento exponencial da pressão de hidrogénio com o aumento da temperatura, os hidretos metálicos podem ser utilizados como sensores ou actuadores de temperatura.

Um engenho que tem vindo a ser bastante utilizado na detecção de incêndios em motores de aeronaves consiste num tubo capilar contendo um determinado hidreto metálico que é inserido no motor. A outra ponta do tubo é ligada a um sensor de pressão. Quando o fogo atinge o tubo, o gás hidrogénio presente no hidreto é rapidamente libertado aumentando a pressão no tubo, o que acciona o sensor de pressão que faz soar um alarme de incêndio^[45].

1.2.1.4.6 *Separação Isotópica*

Com a separação isotópica consegue-se concentrar um isótopo específico de um elemento químico por remoção dos outros isótopos que o constituem, como por exemplo a separação do *Urânio natural* em *Urânio enriquecido* e *Urânio empobrecido*, normalmente efectuada por utilização de lasers sintonizáveis^[46].

Os hidretos metálicos são também utilizados para efectuar a separação isotrópica do hidrogénio, que é constituído por três isótopos. O isótopo mais abundante é o prótio (^1H ou P), bastante estável, que faz parte de 99,986% do hidrogénio. O segundo, também estável é o deutério (^2H ou D), presente em 0,014%. Finalmente o menos abundante e radioactivo é o trítio (^3H ou T) presente em $7 \times 10^{-16}\%$ ^[47].

A utilização de hidretos para a separação dos isótopos deutério e trítio é baseada no facto de a sua saída do hidrogénio para o metal se dar em diferentes níveis de estabilidade térmica, relativamente ao isótopo prótio (mais estável). Os sucessivos ciclos de absorção e

desabsorção dão azo a que o isótopo mais pesado permaneça no hidrogénio, consumando-se a separação isotópica. Torna-se relativamente importante a separação do isótopo trítio por ser radioactivo^[45].

1.2.1.4.7 *Agente Colector de Hidrogénio*

Os hidretos metálicos podem também ser utilizados como agentes de remoção de qualquer vestígio de hidrogénio.

Aplica-se especialmente a tecnologias em que seja utilizada fusão termonuclear ou em sistemas de armamento, onde é extremamente necessário eliminar a presença de hidrogénio, essencialmente devido ao seu isótopo radioactivo trítio, por razões de segurança. Os materiais utilizados para este efeito terão de ter a capacidade de reagir rapidamente com o gás e também de possuírem grande estabilidade térmica (baixa pressão de dissociação)^[48].

A maior parte dos materiais actualmente em uso são ligas de Zircónio, como por exemplo, ZrNi, ZrV₂, Zr₃Al₁₂, com pressões de dissociação desde 10⁻⁴ a 10⁻⁶ atmosferas à temperatura ambiente^[45].

1.2.1.4.8 *Separação de Hidrogénio e Purificação*

A maior parte dos metais e ligas que formam hidretos absorvem hidrogénio. Assim sendo podem ser utilizadas para remover hidrogénio de misturas de gases. Por outro lado, o hidrogénio que é desabsorvido dos hidretos é livre de impurezas.^[45]

O maior problema que se coloca é o “envenenamento” da liga por outros gases que se encontrem misturados com o hidrogénio. O “envenenamento” da superfície da liga leva a uma diminuição da taxa de absorção de hidrogénio assim como a uma diminuição da capacidade total de absorção de hidrogénio. Por vezes, este “envenenamento” pode ser evitado mudando as condições de absorção de hidrogénio.

Por exemplo, o gás CO afecta a maior parte das ligas que formam hidretos, no entanto se as condições de absorção de hidrogénio forem alteradas, passando-se a efectuar acima dos 100°C, os efeitos prejudiciais do CO são diminuídos^[45].

Continuando a ideologia de uma economia baseada no hidrogénio e tendo sido já relatados os processos de produção e armazenamento de hidrogénio, daríamos ênfase, de seguida, à sua distribuição e utilização em células de combustível.

1.3. Distribuição de hidrogénio

O hidrogénio pode ser produzido em grandes quantidades em fábricas especializadas, ou em pequenas quantidades no local onde é necessário. A produção em grandes quantidades beneficia da economia de escala e a fábrica pode ser localizada perto de uma grande massa de água, elemento indispensável à grande parte dos métodos de produção de hidrogénio. Alguns métodos de produção de hidrogénio que contemplem o uso de carvão ou de biomassa só podem ter lugar em larga escala.

A produção em pequenas quantidades pode reduzir problemas relacionados com o transporte e com a energia necessária ao processo de produção, que pode facilmente ser obtida a partir da electricidade, fazendo uso de diversas fontes renováveis. Com a produção local, pela existência de várias unidades produtoras, a quantidade de equipamentos utilizados na produção de hidrogénio é significativamente maior, aumentando os custos de manutenção em relação à produção em larga escala.

Hoje em dia 83% do hidrogénio é produzido no próprio local de consumo, o que evita o alto custo e a ineficiência do transporte de energia. Os restantes 17% do hidrogénio usado são fundamentalmente distribuídos e transportados por condutas (“pipelines”), camiões, comboios e navios, pelo que o seu consumo dista do local de produção^[52].

Enquanto na maioria dos casos o transporte de combustíveis é limitado pelo peso, no caso do hidrogénio é limitado pelo volume. Um camião de 40 toneladas pode transportar apenas cerca de 500 kg de hidrogénio comprimido ou 3500 kg de hidrogénio líquido, o que leva a um grande dispêndio de energia no seu transporte. Outra forma de transporte é possível recorrendo a condutas. Para uma conduta de 2000 km as perdas representam cerca de 20% do valor energético do hidrogénio transportado, enquanto que, no caso do gás natural essas perdas correspondem a cerca de metade^[51]. Para além disso, devido às diferenças de densidade energética entre os dois combustíveis (Hidrogénio e Gás Natural) em termos de

volume, sob condições idênticas, deve ser bombeado três vezes mais volume de hidrogénio para se conseguirem idênticas quantidades de energia^[52].

Devido à reduzida dimensão das moléculas de hidrogénio, pequenas aberturas oriundas de juntas ou soldaduras mal feitas podem dar origem a fugas nas condutas de hidrogénio. Um outro problema com a distribuição do hidrogénio prende-se pelo facto de poder reagir com as paredes da conduta, levando a um desgaste antecipado, com aparecimento de fugas. Para se evitar este tipo de problemas recorre-se a métodos que incluem;

- a mistura do hidrogénio com outros gases, reduzindo a sua difusibilidade;
- o uso de betão armado, plásticos ou vários aços na construção da conduta;
- a adição de inibidores desta reacção no próprio tubo^[52].

O transporte de hidrogénio depende portanto da aplicação que fará uso dele, pelo que o seu dimensionamento deverá ser feito sempre tendo em consideração o menor dispêndio energético possível.

1.4. Utilização de hidrogénio, Células de Combustível

Com hidrogénio disponível, resta introduzir a forma mais rentável de fazer uso dele.

As células de combustível são dispositivos electroquímicos que convertem directamente, sem combustão, a energia química contida num combustível rico em hidrogénio em electricidade e energia térmica, tendo-se afirmado como uma das tecnologias de produção de energia eléctrica mais promissoras^[51].

A Figura 22 apresenta os componentes básicos de uma célula de combustível, dos quais se destacam um eléctrodo positivo (ânodo), um eléctrodo negativo (cátodo) e um electrólito.

O hidrogénio é fornecido ao ânodo, enquanto o oxigénio é fornecido ao cátodo. O combustível é oxidado electroquimicamente na superfície do ânodo, onde o catalisador promove a separação dos electrões dos átomos de hidrogénio, criando iões positivos. O electrólito permite a passagem dos iões do ânodo para o cátodo, mas bloqueia a passagem dos electrões, os quais são forçados a seguir pelo circuito eléctrico exterior à célula. Os iões de hidrogénio, ao chegar ao cátodo, combinam-se simultaneamente com os electrões (do circuito eléctrico) e com os átomos de oxigénio fornecidos ao cátodo, formando água.

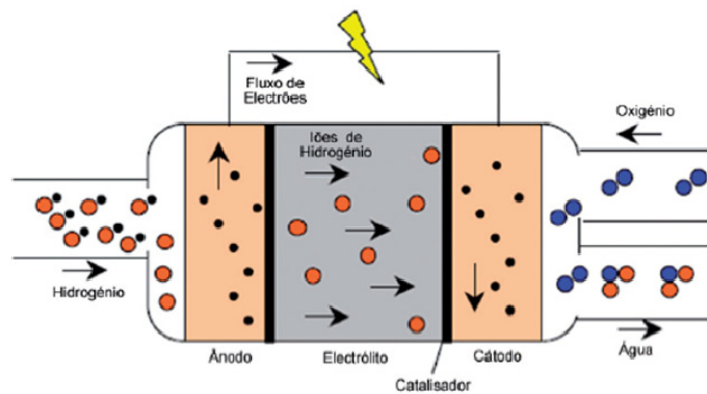


Figura 22: Diagrama de uma célula de combustível^[51].

Uma célula de combustível produz apenas uma tensão de cerca de 0,8 volt, pelo que é usual interligarem-se várias destas unidades, formando uma pilha que poderá fornecer uma tensão ajustada às necessidades. Uma pilha de combustível pode ser configurada com vários grupos de células interligadas em série e paralelo, podendo obter-se a tensão, corrente e potência pretendidas^[51].

Existem cinco tipos principais de células de combustível, que se encontram em diferentes estágios de desenvolvimento técnico e comercial. Coexistem as células de combustível:

- de membrana de protões (PEMFCs);
- alcalina (AFCs);
- de carbonatos fundidos (MCFCs);
- de ácido fosfórico (PAFCs)
- de óxidos sólidos (SOFCs).

Os combustíveis mais utilizados em sistemas de pilhas de combustível incluem o gás natural, o hidrogénio e o metanol. Outros combustíveis têm-se revelado candidatos viáveis para o uso em pilhas de combustível, como o biogás, a gasolina, o gasóleo e outros destilados do petróleo, o éterdimetílico, o etanol, assim como produtos resultantes da gaseificação do carvão e da biomassa^[51]. Têm sido concebidos sistemas de pilhas de combustível para aplicações práticas utilizando hidrocarbonetos. Estes sistemas requerem, habitualmente, a presença de um conversor que transforma os hidrocarbonetos num gás

rico em hidrogénio e procede à remoção de contaminantes, fornecendo hidrogénio puro à célula.

As unidades já disponíveis comercialmente produzem electricidade com eficiências entre 40% e 60%, com emissões reduzidas e de forma tão silenciosa que podem harmoniosamente ser utilizadas em ambientes urbanos^[51].

1.5. Passos para uma economia baseada no hidrogénio

Em suma, a transição para uma economia baseada no hidrogénio resume-se à Figura 23.

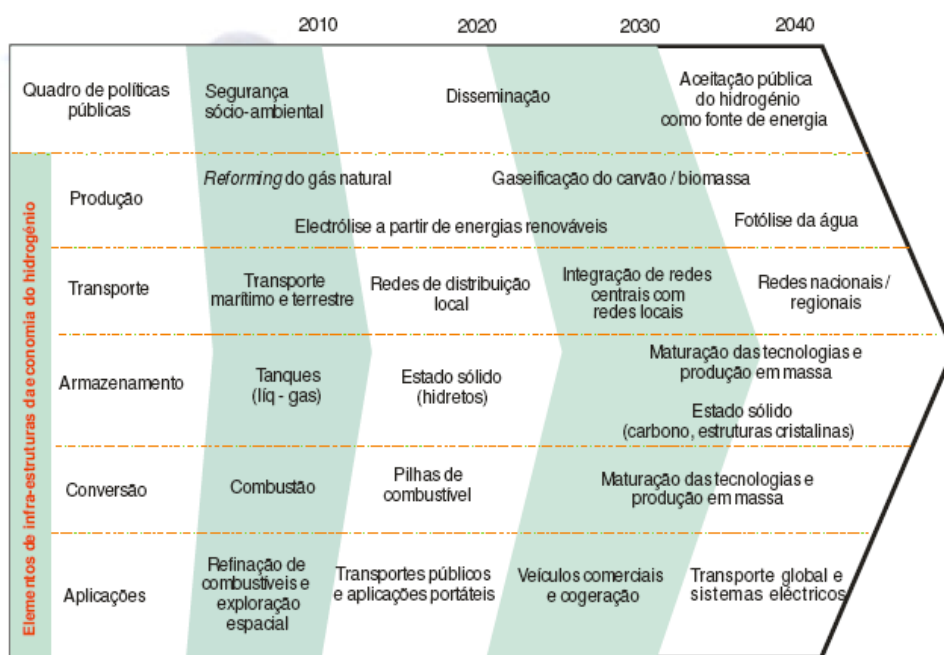


Figura 23: Passos necessários à transição para a economia do hidrogénio^[25].

A utilização de Hidrogénio como fonte secundária de energia prende-se, fundamentalmente, pela organização de infra-estruturas e passa obrigatoriamente pela massificação de tecnologias que permitam a sua utilização.

Capítulo 2

Como veio a ser reforçado no Capítulo anterior, a utilização de soluções sólidas, como hidretos metálicos, para o armazenamento de hidrogénio revela um enorme potencial de utilização. É necessário encontrar formas de efectuar estudos experimentais de forma a validar a aplicabilidade dos diversos materiais em constante desenvolvimento. Pretendendo-se com este trabalho desenvolver um equipamento que permita quantificar o armazenamento de hidrogénio, o segundo capítulo pretende dar uma visão global das metodologias disponíveis para o fazer, focalizando-se as considerações de maior relevo, assim como das variáveis envolvidas no processo.

2. Princípios do processo

É impossível prever a capacidade de armazenamento de hidrogénio de um material tendo em conta única e exclusivamente as suas propriedades termodinâmicas. Torna-se necessário recorrer ao seu estudo prático, a um nível laboratorial, pela utilização do equipamento que se pretende conceber neste trabalho de mestrado.

Ao efectuar medições num equipamento do tipo Sievert pretende-se validar o nível de desempenho de um determinado material ao armazenar hidrogénio.

O posterior estudo de novos materiais, permite criar uma base de dados onde se podem encontrar descritas as suas mais relevantes propriedades termodinâmicas. Acaba mesmo por permitir uma cotação ou um ranking dos materiais com características mais favoráveis ao armazenamento de hidrogénio.

Para que melhor se possa compreender a base de suporte ao funcionamento do equipamento torna-se necessária uma revisão dos aspectos mais relevantes a ter em consideração.

2.1. Métodos de Medição

Existem duas grandes metodologias que possibilitam o estudo do armazenamento de hidrogénio, uma *volumétrica* e outra *gravimétrica*. Apesar de ambas possibilitarem a determinação das propriedades termodinâmicas de materiais que armazenam hidrogénio, seguem diferentes metodologias.

A *metodologia gravimétrica* efectua correlações entre a diferença de peso de hidrogénio que interage com o material, o que exige equipamentos de extrema sensibilidade e de grande valor financeiro por exigir uma precisão de excelência para conseguir medir diferenças de peso tão reduzidas.

A *metodologia volumétrica* efectua correlações entre volume, pressão e temperatura. Apesar de necessitar igualmente de grande sensibilidade, nomeadamente na medição dos valores de pressão, o valor comercial dos componentes necessários à sua concepção revela-se mais acessível, pelo que foi a metodologia de eleição para a realização deste trabalho.

Para que melhor se possa compreender cada uma das metodologias propunha introduzi-las.

2.1.1. Método gravimétrico^[56]

As medições efectuadas tendo por base o método gravimétrico utilizam a variação de peso da amostra para determinar a concentração de hidrogénio e as propriedades de armazenamento de um determinado material.

Uma esquematização simplificada de um sistema gravimétrico é apresentada na Figura 24.

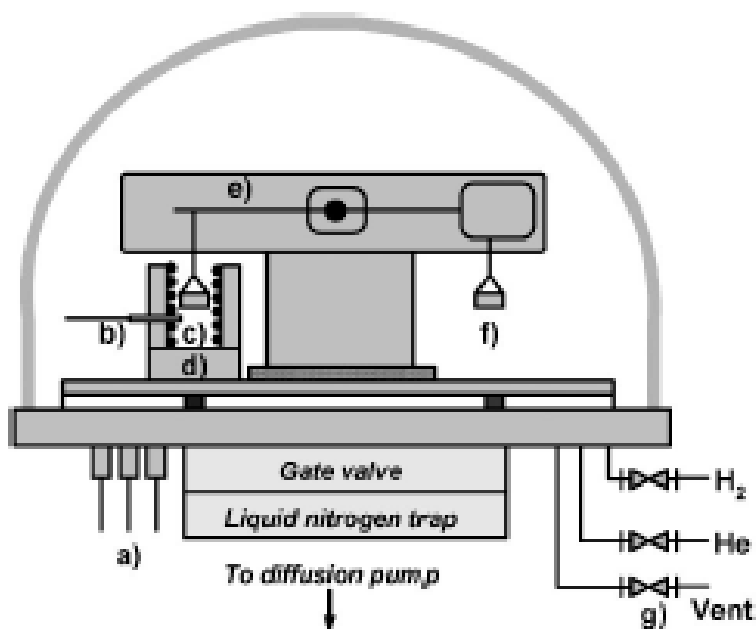


Figura 24: Esquematização simplificada de equipamento que tem por base uma metodologia gravimétrica para quantificar o armazenamento de hidrogénio em materiais^[56].

A amostra sem hidrogénio é colocada na microbalança. Toda a câmara é evacuada e é introduzido hidrogénio de uma fonte exterior em quantidades consecutivamente superiores, á medida que o hidrogénio é absorvido pela amostra. A microbalança possui um circuito electrónico que mede a tensão no suporte onde se encontra a amostra e a converte na diferença de peso. Esta informação, tratada juntamente com os valores de pressão e temperatura, permitem validar a cinética de armazenamento do material em estudo.

Por norma, este tipo de medição é feita sob condições isobáricas para evitar perda de sensibilidade. Em boa verdade a alteração da pressão do sistema poderá induzir uma alteração virtual de massa, dada pela força de empuxo e inércia do gás, pelo que se apresenta sempre associado um determinado erro, impossível de contabilizar.

2.1.2. Método volumétrico^{[56][59]}

O método volumétrico, também conhecido por método manométrico, utiliza correlações entre a temperatura, a pressão e o volume com a finalidade de determinar a cinética de armazenamento de um dado material.

Os testes volumétricos exigem grande precisão na medição e controlo da temperatura. Flutuações impostas por condições externas, como aquecimento devido à reacção exotérmica em curso no reactor, ou mesmo variações de temperatura devido a temperatura atmosférica (ar condicionado, por exemplo) não deverão ser permitidas sob o risco de o resultado final apresentar um nível de precisão não aceitável. Com a finalidade de evitar tais flutuação e manter o sistema o mais isotérmico possível recorre-se a um controlador PID que permite um controlo eficiente da temperatura do forno.

2.1.2.1. *Método volumétrico estático*

Existe uma panóplia de esquemas possíveis que se baseiam na metodologia volumétrica. O mais simples, mas menos preciso, é o método volumétrico estático, apresentado esquematicamente na Figura 25.

Para testar uma amostra através desta metodologia, o reservatório de gás é cheio de hidrogénio até uma dada pressão P e é deixado a reagir com a amostra pela abertura da válvula de topo. Uma pressão de equilíbrio P' é atingida entre o reservatório e a amostra

que, sendo avaliada conjuntamente com a informação da temperatura, da pressão inicial e do volume, possibilita a determinação da quantidade de hidrogénio absorvida pelo material. Testes dinâmicos permitem a introdução contínua e lenta de hidrogénio na amostra.

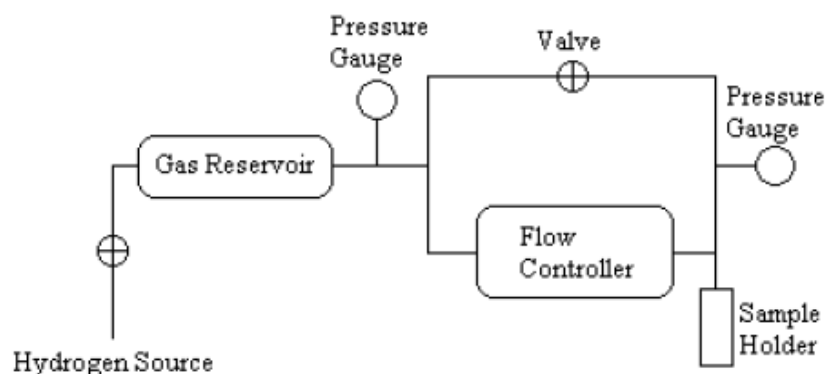


Figura 25: Esquema genérico de uma unidade que utiliza o método volumétrico estático para estudos das propriedades de armazenamento de hidrogénio^[58].

Hidrogénio proveniente do reservatório é introduzido na câmara da amostra através de um controlador de fluxo electrónico, enquanto os manómetros fazem leituras contínuas da pressão. Os valores de pressão, temperatura e volume são analisados para determinar as propriedades de armazenamento do material em estudo, efectuando a sua cinética.

2.1.2.2. Método volumétrico Sievert

Um outro sistema utilizado para determinar as propriedades de absorção de um dado material é o chamado método de diferença de pressão, esquematizado na Figura 26.

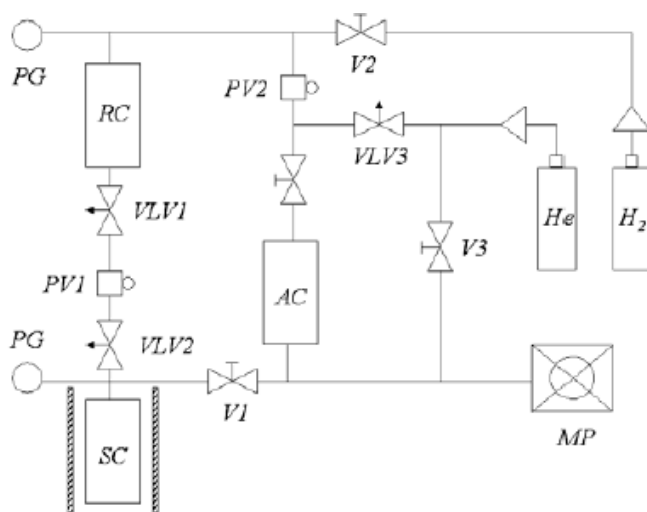


Figura 26: Diagrama genérico esquemático de um equipamento tipo Sievert^[57].

Esta metodologia apresenta-se como uma modificação da metodologia volumétrica estática, referida anteriormente, com evolução no sentido de aumentar o nível de exactidão das medições efectuadas. Por este motivo, de entre as duas, *foi a escolhida para desenvolver este trabalho.*

O equipamento consiste num reservatório de gás RC ligado a um reactor SC, onde se efectiva a absorção e desabsorção de hidrogénio na amostra. O método volumétrico mede a quantidade de hidrogénio indirectamente a partir de correlações entre os valores de temperatura, pressão e volume. Os volumes dos reservatórios são calibrados e conhecidos com exactidão. Os valores de pressão são medidos no decorrer da experiência. A temperatura é mantida constante ao longo do processo (isotérmico) fazendo uso de um controlador externo PID de forma a controlar a temperatura do forno.

O volume da câmara da amostra (SC) é calibrado no início de cada medição, o que permite saber o volume exacto livre quando o material se encontra na SC. É este volume que permitirá, em conjunto com os valores de pressão e temperatura, saber as quantidades exactas de hidrogénio que se encontram na câmara de amostra. Para efectuar esta calibração faz-se uso de um gás que, para as condições de pressão e temperatura de trabalho, se comporte como um ideal (por exemplo o hélio, para temperaturas positivas).

Um outro procedimento necessário ter em conta em estudos efectuados a temperaturas diferentes da ambiente prende-se pela existência de um gradiente térmico existente entre a câmara de amostra (à temperatura do forno) e o manómetro que mede a sua pressão (temperatura ambiente). Não sendo considerada, esta diferença de pressão imprime um determinado erro na determinação da quantidade de hidrogénio em jogo, pelo que a sua calibração se torna de excelência.

Fixando a temperatura e o volume, são medidos os valores de pressão nos reservatórios tornando possível o estudo da cinética de armazenamento com posterior apresentação dos resultados na forma de PCT's (Pressão-Concentração-Temperatura (Isotérmica)).

2.2. Tipos de Medição

Para efectuar a caracterização de materiais capazes de armazenar hidrogénio existem dois tipos de medição; a medição da cinética e a medição de condições de Pressão-Concentração-Temperatura (PCT).

A medição da cinética de armazenamento revela-se de maior importância uma vez que outros tipos de medição, incluindo as PCT's, tem origem nas medições individuais da cinética.

2.2.1. Cinética ^[58]

A cinética fornece a taxa de variação da concentração de hidrogénio na amostra depois de perturbada. Perturbações do equilíbrio levam a alterações das propriedades termodinâmicas que causam a absorção/desabsorção de hidrogénio por parte da amostra, na tentativa de estabelecer o equilíbrio.

As medições da cinética de armazenamento de hidrogénio são efectuadas sob condições isotérmicas, apenas com alteração da pressão de forma a permitir efectuar a perturbação do equilíbrio desejada. A opção de tomar a temperatura constante deve-se principalmente a dois aspectos. O primeiro, por existir um efeito bastante acentuado da temperatura no carácter da cinética de quase todos os materiais. A segunda, para que seja possível a apresentação das PCT's (Isotérmicas) num gráfico bidimensional.

O grau de perturbação do equilíbrio é o factor que delimita a cinética de um determinado material. Grandes perturbações causam grandes taxas de variação da concentração de hidrogénio e vice-versa.

A taxa de variação de concentração de hidrogénio numa amostra é muito superior no início da medição da cinética por se encontrar mais afastada do equilíbrio. À medida que o hidrogénio é absorvido pela amostra, caminha-se para o estabelecimento do equilíbrio, verificando-se uma diminuição da taxa de absorção, como pode ser visto na Figura 27. O processo prossegue, até ser estabelecido o equilíbrio, estado em que a concentração se mantém constante. Por, no início da medição a amostra se encontrar mais afastada do equilíbrio, a concentração de hidrogénio varia rapidamente. À medida que o hidrogénio é

armazenado, a taxa de variação de concentração diminui até zero, estabelecendo-se o equilíbrio.

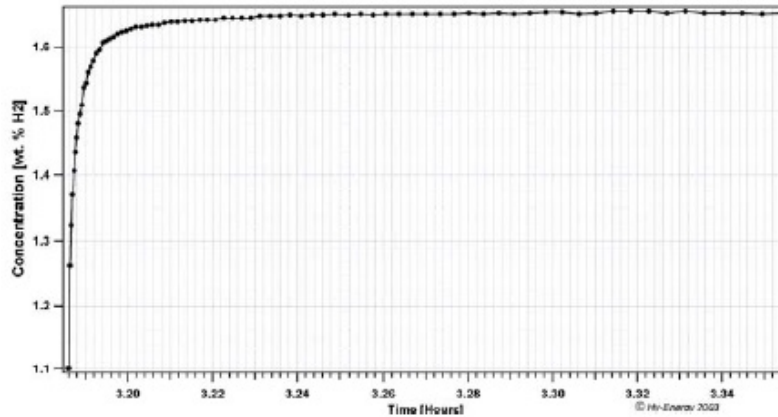


Figura 27: Medição da concentração de hidrogénio efectuada pelo estudo da cinética de absorção^[58].

2.2.2. PCT^[58]

As medições de Pressão-Composição-Temperatura são o tipo de medição mais frequente na literatura quando se pretende analisar a eficiência de armazenamento de um determinado material. Baseia-se no estudo das diversas cinéticas anteriormente determinadas sob diferentes condições de pressão nas condições de equilíbrio.

As PCT's são também conhecidas por PCI's (Pressão-Composição-Isotérmicas) visto serem tomadas em condições isotérmicas, o que permite a redução do número de variáveis, com apresentação da relação entre a concentração e a pressão num gráfico bidimensional. Portanto, para cada valor de temperatura existe uma representação gráfica da relação pressão – concentração, como na Figura 28.

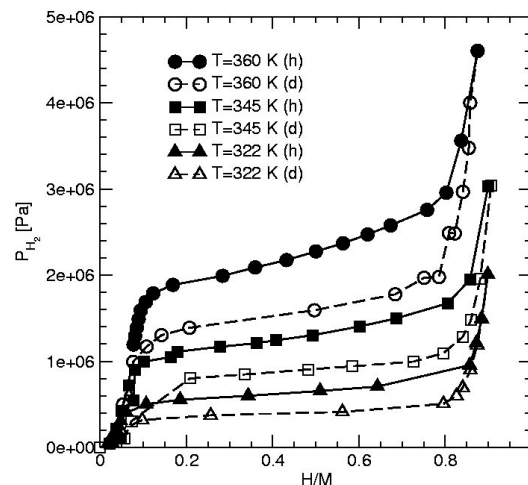


Figura 28: PCI's a diferentes temperaturas

Uma vez que as PCI's representam a amostra em equilíbrio, podem ser utilizadas para determinar as propriedades termodinâmicas dos materiais com potencial em armazenar hidrogénio. Infelizmente, a absoluta compreensão dos dados fornecidos pelas PCI's deverá ser sempre associados a um determinado erro, uma vez que se torna difícil alcançar as condições de perfeito equilíbrio.

Facilmente se compreende a relação que prende as medições de cinética e as medições PCI. A amostra é perturbada do seu equilíbrio devido a uma diferença de pressão no sistema e é levada a retomar o equilíbrio através de processos dinâmicos representados pela cinética. O último ponto de cada medição de cinética fornece o valor da concentração máxima de hidrogénio na amostra (equilíbrio) para a pressão e temperatura em estudo. Este processo é repetido a uma temperatura constante mas para diferentes pressões, fornecendo pontos suficientes para construir um diagrama PCI.

As representações PCI não são mais do que uma representação das várias medidas de cinética de forma a deixar rapidamente transparecer as propriedades de um determinado material para as gamas operatórias de pressão e temperatura, como pode ser visto na Figura 29 e na Figura 30.

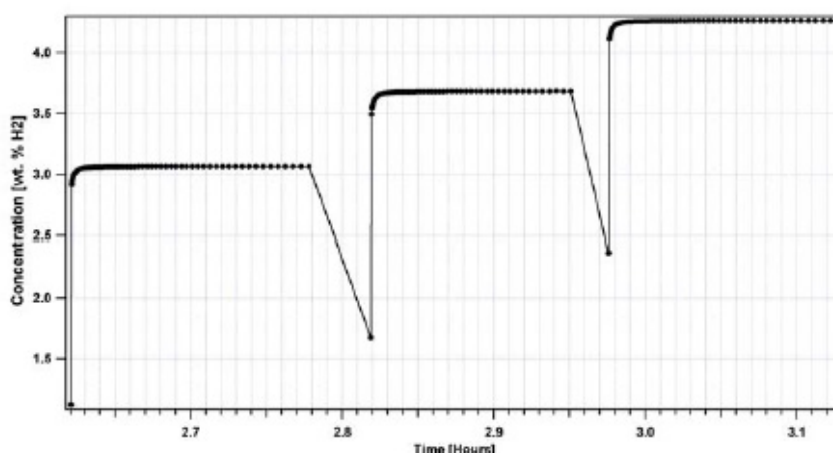


Figura 29: Medições da cinética em três condições de pressão diferentes. O ponto máximo de cada medição de concentração corresponde ao ponto de equilíbrio a considerar para realizar as PCI's ^[58].

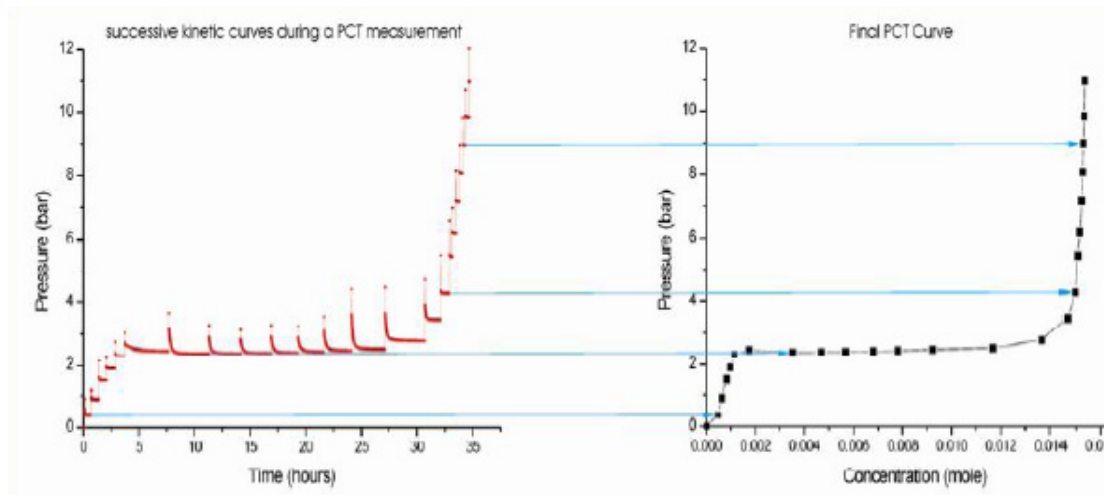


Figura 30: Representação das propriedades do material sob a forma de PCI's partindo de anteriores medições da cinética à mesma temperatura e diferentes condições de pressão [58]

A Figura 29 representa 3 medições da cinética de absorção de um determinado material expressa em concentração de hidrogénio na amostra. Cada uma destas 3 medições foi obtida sob diferentes condições de pressão, mas à mesma temperatura.

A Figura 30 apresenta o diagrama PCT com as várias medições da cinética que lhe deram origem. Para cada temperatura ter-se-á um diagrama deste tipo.

2.3. Variáveis envolvidas no processo

Optando-se por uma base solidificada na *metodologia volumétrica*, as variáveis de relevo no estudo de armazenamento de hidrogénio são determinadas através de correlações entre as variáveis do processo.

As variáveis podem ser:

- *directas*: medidas directamente fazendo uso de equipamentos para o devido efeito, como a temperatura (termopares), a pressão (transdutores, manómetros) e tempo (relógio) ou;

- *indirectas*: determinadas a partir de relações empíricas das medidas directas, como a concentração (correlações da pressão, volume e temperatura).

Não sendo medida directamente, a concentração acresce de erros provenientes da medição das variáveis directas de que depende. Medições exactas e precisas das medidas directas tornam-se de extrema importância para que o erro associado às medidas indirectas seja o menor possível.

Neste ponto revela-se de extrema importância introduzir uma forma de avaliar as medições efectuadas.

2.3.1 Precisão / Exactidão

A precisão e a exactidão são as formais mais comuns de avaliar uma medida, que pode ser precisa e exacta, precisa, exacta ou nenhuma delas.

É importante distinguir precisão de exactidão. A exactidão refere-se ao grau de conformidade que o valor medido apresenta relativamente ao valor real, enquanto que a precisão corresponde ao grau de reprodutibilidade que a medida apresenta.

Um excelente paralelismo utilizado para explicar a relação existente entre a precisão e a exactidão é a analogia do alvo ilustrada na Figura 31. A distância das marcas ao centro do alvo corresponde à medida de exactidão e a mancha dada pelo conjunto das marcas à precisão.

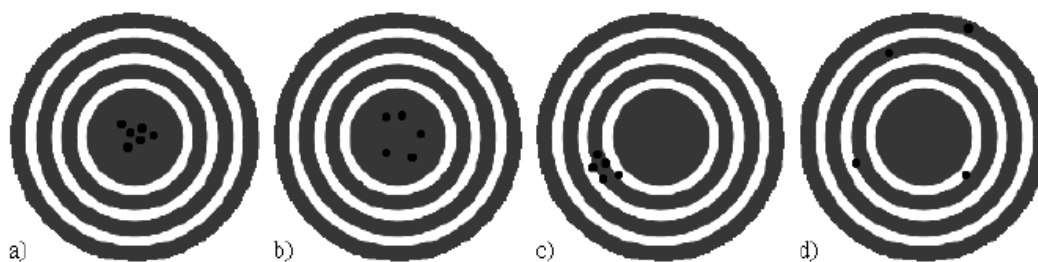


Figura 31: Analogia do alvo para explicar o conceito de precisão e exactidão. a) preciso e exacto; b) exacto e não preciso; c) preciso e não exacto; d) nem preciso nem exacto^[58].

As medidas no extremo esquerdo da Figura 31 apresentam exactidão e precisão, pelo que os pontos se encontram centrados no alvo e concentrados numa mancha pouco densa,

respectivamente. Seguindo o mesmo raciocínio, os valores no alvo mais á direita nem são exactos, por não estarem no centro, nem são precisos, por estarem dispersos.

A exactidão e precisão das medidas efectuadas são influenciadas por vários aspectos. Os equipamentos analógicos, como termo-pares, fornecem um sinal contínuo que terá de ser convertido num valor discreto, digital. Esta conversão é uma fonte de erro, com origem na limitada resolução da conversão do sinal analógico contínuo no sinal discreto digital. Os próprios equipamentos poderão ser portadores de calibrações deficientes que induzem as medições em erro sistemáticos. Neste caso, poderemos obter valores precisos, mas não exactos

Perante uma análise de um universo de medidas, revela-se de extrema importância a determinação do erro padrão que tem em conta os erros induzidos por diversas fontes ao longo das medições indicativo de uma quantificação da precisão da média amostral. Para se determinar o erro padrão é necessário calcular, numa primeira fase, o desvio padrão, pela Equação 5.

Equação 5

$$s = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}{n-1}}$$

O erro padrão vem então da forma da Equação 6.

Equação 6

$$\sigma = \frac{s}{\sqrt{n}} = \frac{\sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}{n-1}}}{\sqrt{n}}$$

Onde x_i é o valor medido no instante i , \bar{x} é o valor médio das medições efectuadas e n é o número de medições efectuadas.

Quando surge a necessidade de representar graficamente os valores obtidos, recorre-se a barras de erro que informam o leitor, de forma imediata, acerca do nível de precisão do valor médio, como a apresentada na Figura 32.

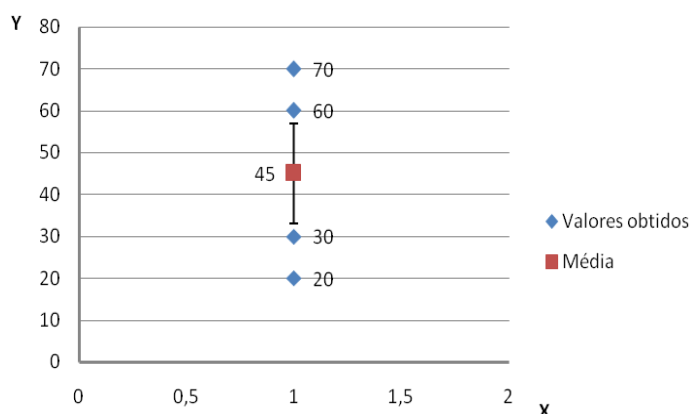


Figura 32: Média amostral e erro padrão indicativo do seu nível de precisão.

A apresentação gráfica das propriedades de armazenamento de hidrogénio não foge à regra. É de interesse apresentar os valores acompanhados de barras de erro, permitindo a quantificação do nível de precisão dos equipamentos utilizados.

2.3.2 Tempo

O tempo apresenta-se como uma variável que, apesar de não interferir directamente na determinação da concentração de hidrogénio, poderá influenciar a sua real percepção..

A taxa à qual os dados são transferidos define o nível de exactidão e o aspecto/layout da informação. Uma menor taxa de transferência poderá implicar perda de informação, mais notória quando as variáveis do sistema a medir variam rapidamente o que, evidentemente, leva a um nível de exactidão inferior.

A taxa à qual a transferência de informação se processa poderá ser afectada por vários factores; tanto pelo equipamento que efectua a medição, como pela carta que efectua a aquisição de dados, como o próprio software utilizado para processar os dados. Estes parâmetros terão sempre de ser tidos em conta e ajustados à realidade pretendida, com o intuito de minimizar a perda de informação e aumentar o nível de exactidão das medições.

2.3.3 Ciclo

Sistemas que utilizem hidretos metálicos como fonte energética terão de ver garantida a sua repetibilidade cíclica de carga e descarga de hidrogénio, sem que se verifique perda de eficiência.

No estudo das propriedades de armazenamento de um determinado material, um ciclo corresponde ao período que vai desde o início da absorção de hidrogénio até ao período em que se efectiva a respectiva desabsorção.

Apesar de não ser directamente utilizado no cálculo dos valores de concentração de hidrogénio, o ciclo deve ser tomado em consideração por influenciar diversos factores que poderão ser limitadores da eficiência do processo. Para se ter uma ideia de como o ciclo e as propriedades que lhe são inerentes pode interferir nos resultados dos estudos de armazenamento de hidrogénio, proponha visualizar a Figura 33.

Por norma, os primeiros dez ciclos são afectados de erros na medição da cinética. A não consideração de efeitos como a activação, a decrepitação, retardamento pela presença de impurezas, fazem com que a resposta do material na absorção e desabsorção de hidrogénio não seja realista.

A Figura 33 ilustra o efeito do ciclo na quantidade de hidrogénio desabsorvido e no retardamento. A quantidade de hidrogénio absorvida aumenta com o aumento do número de ciclos. Considerando o primeiro ciclo estaríamos a cometer um erro de cerca de 25%, que forjaria uma caracterização do material errónea. No que diz respeito ao retardamento, o aumento do número de ciclos permite uma diminuição do seu efeito. Assim sendo, torna-se necessário efectuar a activação do material com vista a eliminar ao máximo a influencia do ciclo.

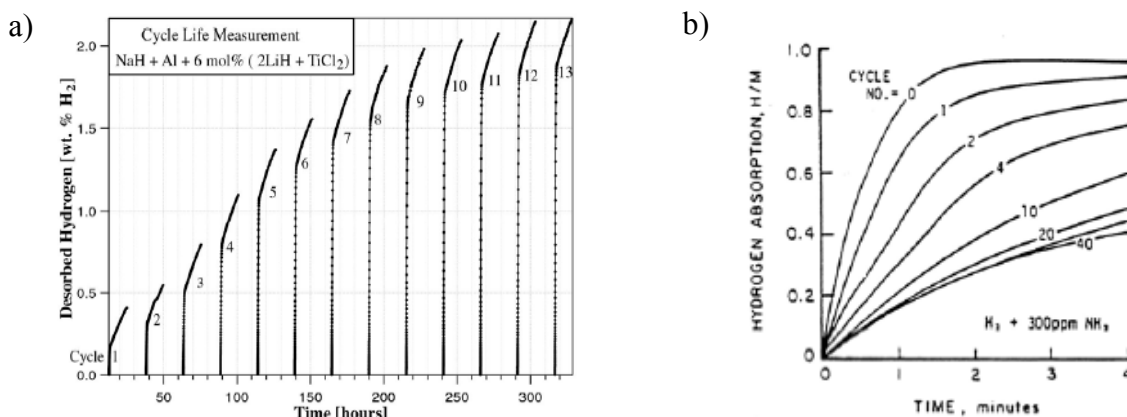


Figura 33: Efeitos do ciclo^[58].
a) - na desabsorção de hidrogénio^[58]. B) – no retardamento.

Quase todas as propriedades de armazenamento são afectadas pelo ciclo, no entanto, é na cinética e na capacidade máxima de armazenamento de hidrogénio que os seus efeitos são mais visíveis.

O grande objectivo passa por eliminar os fenómenos capazes de influenciar o ciclo com vista a evitar perda de exactidão no decorrer das medições das variáveis do processo, evitando-se falsas conclusões acerca do verdadeiro potencial do material.

2.4. Considerações

Fazendo uso de uma metodologia bastante sensível, existe uma panóplia de considerações que devem ser tidas em conta, com vista a reduzir os erros cometidos na determinação da quantidade de hidrogénio armazenado pelo material.

2.4.1. Impurezas

Em aplicações práticas, sistemas de armazenamento utilizam normalmente hidrogénio que contém impurezas do tipo CO_2 , H_2O e NH_3 . A influência da sua presença torna-se de difícil interpretação no desempenho do sistema.

Ao efectuar o estudo de absorção de hidrogénio, toma-se o princípio de que tudo o que está a ser absorvido pelo material é hidrogénio. Esta quantificação não é crítica, pois a quantidade de impurezas absorvida, comparada com a de hidrogénio, é tão reduzida (ppm) que não afecta o cálculo de concentração de hidrogénio. Não é a este nível que se verifica uma interferência significativa da presença de impurezas, mas sim quando provoca efeitos como o retardamento e/ou o envenenamento do material. Possuindo tamanhos consideravelmente superiores ao dos átomos de hidrogénio e grandes afinidades ao material base, as impurezas tendem a formar barreiras na rede metálica do material, dificultando a passagem de hidrogénio e acabando por limitar a eficiência do material. Tais efeitos dependem da resistência a impurezas que o material em estudo possui.

2.4.2. Controlo da Temperatura

Para que se torne possível a apresentação das propriedades termodinâmicas de um determinado material num gráfico bidimensional é definida uma temperatura e faz-se variar o valor da pressão. As correlações entre a pressão e a concentração de hidrogénio absorvido e desabsorvido pela amostra, á temperatura constante definida, dão origem às chamadas PTC's, como as da Figura 34.

O controlo da temperatura na câmara da amostra torna-se de extrema importância para garantir que o processo é perfeitamente isotérmico. Para isso, um controlador PID controla a temperatura do forno, respondendo a alterações de temperatura e garantindo que o valor inicialmente definido para efectuar o teste não é alterado.

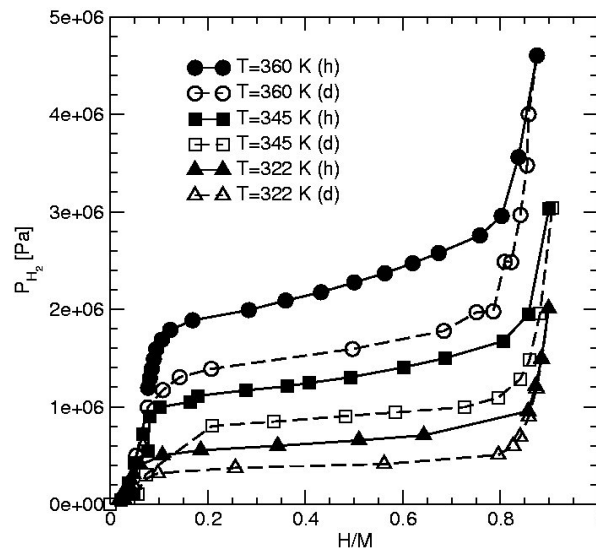


Figura 34: PTC's relativas à absorção e desabsorção de hidrogénio pela liga LaNi_5 . São apresentadas três isotérmicas, 360K, 345K e 322K.

O facto de a câmara de amostra se encontrar colocada no forno, a uma temperatura superior ao ponto de prova onde é medida a pressão da secção (temperatura ambiente) dá origem a um gradiente de temperaturas que deverá ser tido em consideração sempre que o teste for efectuado para temperaturas diferentes da ambiente. A sua não consideração resulta num erro de quantificação da quantidade de hidrogénio uma vez que uma temperatura superior entra em consideração com um menor número de moles de hidrogénio, pela relação inversa existente entre a temperatura e o número de moles na relação dos gases ideais.

A temperatura influencia grandemente a cinética de armazenamento, pelo que o seu comportamento deverá ser acompanhado ao longo do processo de modo a evitar desvios nas quantificações pretendidas.

2.4.3. Fugas

No decorrer dos testes de armazenamento, o hidrogénio pode escapar para a atmosfera, no caso de existirem fugas no circuito. Ao ocorrerem, as fugas levam a considerar uma maior quantidade de hidrogénio absorvido e uma resposta da cinética fora do normal.

No cálculo da quantidade de hidrogénio armazenado, quando efectuado a pressões superiores à atmosférica, o hidrogénio em fuga para a atmosfera é tomado como estando a ser absorvido pela amostra.

A leitura da cinética de armazenamento de hidrogénio surge também adulterada sob o efeito de fugas. Contrariamente ao real comportamento curvo com tendência a atingir o estado de equilíbrio, Figura 27, a presença de fugas induzem um comportamento linear longo do tempo.

Quando grandes quantidades de hidrogénio se escapam através de fugas, a pressão final atingida rondará 1 atm. As propriedades do hidrogénio levam a que o cenário de fuga seja crítico e de extremo perigo, pelo que, numa fase inicial dever-se-á proceder à verificação da existência de fugas, fazendo uso de, por exemplo, um detector de hidrogénio. A presença de fugas expõe a amostra e o sistema a impurezas presentes na atmosfera afectando a cinética de armazenamento do material.

2.4.4. Tamanho da amostra

Pequenas amostras, com pesos inferiores a 100mg, quando sujeitas à absorção e desabsorção mostram pequenas variações de pressão na câmara de reacção. É de interesse minimizar ruídos de pressão e utilizar equipamentos bastante sensíveis capazes de detectar, com um bom nível de precisão/exactidão, as variações envolvidas no processo.

Os volumes terão igualmente de estar devidamente calibrados sob o risco de se perder exactidão na quantificação do desempenho do material.

2.4.5. Calibração / Dilatação do volume

O efeito de uma má calibração do volume de referência, assim como possíveis dilatações do reservatório devido a pressões elevadas, contribuem para o aumento do nível de inexactidão das medições efectuadas, afectando a percepção das quantidades de hidrogénio postas em jogo.

A metodologia volumétrica requer que o volume livre seja exactamente conhecido, pelo que é previamente calculado sempre que um novo material é sujeito a testes. As alterações do volume do sistema, assim como a contracção verificada no decorrer do procedimento, são impossíveis de quantificar pelo que dão azo a erros na determinação da quantidade de hidrogénio que é armazenado no material.

Os erros não poderão ser eliminados, porém, a activação plena do material, a utilização de hidrogénio o mais puro possível e o controlo cuidadoso da temperatura terão de ser tidos em consideração por permitirem a sua redução.

2.4.6. Idealidade

O comportamento de um gás ideal revela um comportamento constante para toda a gama de pressão e temperatura, pelo que o seu factor de compressibilidade z é sempre unitário, Equação 7. Na prática, não existem gases ideais, pelo que o seu factor de compressibilidade depende das condições de pressão e temperatura em que opera

Equação 7
$$PV = z(T, P).n.R.T \Leftrightarrow P = \frac{n.R}{V}.T.z(T, P)$$

A variação do factor de compressibilidade do hidrogénio com a pressão e temperatura encontra-se na Figura 35.

Para baixas pressões e temperaturas perto da ambiente, o hidrogénio possui características muito próximas de um gás ideal com $z \approx 1$. No entanto, o aumento da pressão, assim como a diminuição da temperatura imprimem-lhe características que o afastam da idealidade,

pelo que a sua utilização em correlações ideais deverá ser cuidada pela verificação das condições operatórias.

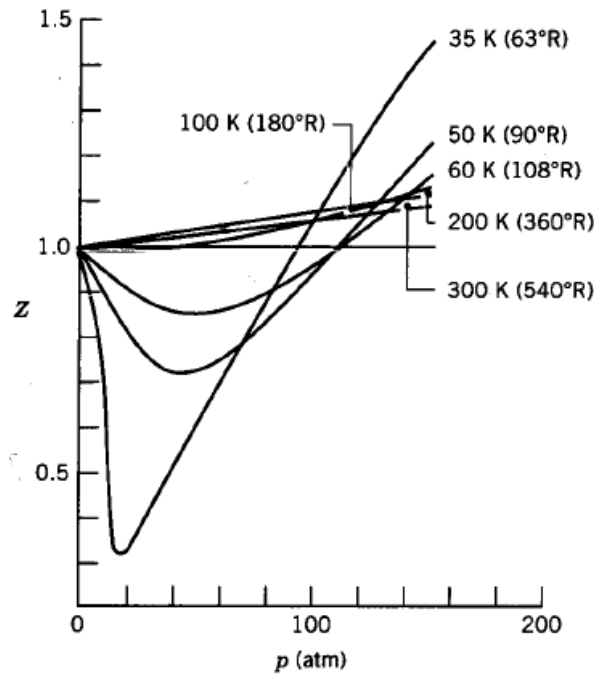


Figura 35: Relação do factor de compressibilidade do hidrogénio com a pressão e temperatura^[68]

2.4.7. Gradiente Térmico

Existe um gradiente térmico entre a temperatura da amostra (temperatura do forno) e do manómetro (temperatura ambiente) que mede o seu valor de pressão.

No decorrer do estudo da cinética de armazenamento, para medições efectuadas à temperatura ambiente, a quantidade de hidrogénio em cada iteração corresponde à que é fornecida pela queda de pressão na secção auxiliar, pela Equação 8.

Equação 8

$$n_{\text{absorvido}} = \frac{\Delta P_{\text{fornecida}} V_{\text{Camara_de_amostra}}}{RT_{\text{Camara_de_amostra}}}$$

Segundo fontes bibliográficas^[57], a equação anterior é válida apenas para ensaios à temperatura ambiente. No caso de o estudo ser efectuado a uma temperatura diferente da

ambiente, terá de ser considerada a influência do gradiente térmico existente entre a câmara de amostra que se encontra a uma temperatura diferente ao ponto de picagem que mede a sua pressão. Assim, a equação anterior terá de vir afectada de um factor de calibração que tem em consideração a variação do número de moles dada pela medição da pressão em diferentes condições de temperatura, pelo que a determinação do numero d moles absorvido pelo material virá da forma da Equação 9.

Equação 9

$$n_{\text{absorvido}} = \frac{\Delta P_{\text{fornecida}} V_{\text{Camara_de_amostra}}}{RT_{\text{Camara_de_amostra}}} - n_{\text{gradiente_térmico}}$$

O factor de correcção $n_{\text{gradiente_térmico}}$ terá de ser determinado fazendo uso de uma calibração prévia. Para cada valor de pressão é determinada a influência da subida de temperatura desde a ambiente até à de teste. Estudando um leque de pressões obtêm-se uma recta de calibração capaz de traduzir a influência do gradiente térmico na gama total de pressão, para a temperatura de teste e volume livre da câmara de amostra constantes.

A escolha do gás para efectuar a calibração do gradiente térmico deverá seguir os critérios referidos anteriormente, pelo que deverão ser sempre tidas em consideração as gamas operatórias com vista a conhecer o comportamento do gás (factor de compressibilidade).

Esta calibração revela-se de excelência na redução de uma certa parte de erros sistemáticos, pelo que a sua consideração vai ser cuidada e descrita com detalhe mais à frente.

Capítulo 3

Neste capítulo pretende-se apresentar o projecto do equipamento desenvolvido, assim como todos os procedimentos tidos em consideração.

3. Projecto / Procedimentos

O projecto mecânico visa expor as considerações tidas em conta no dimensionamento de todas as partes que fazem parte do equipamento projectado.

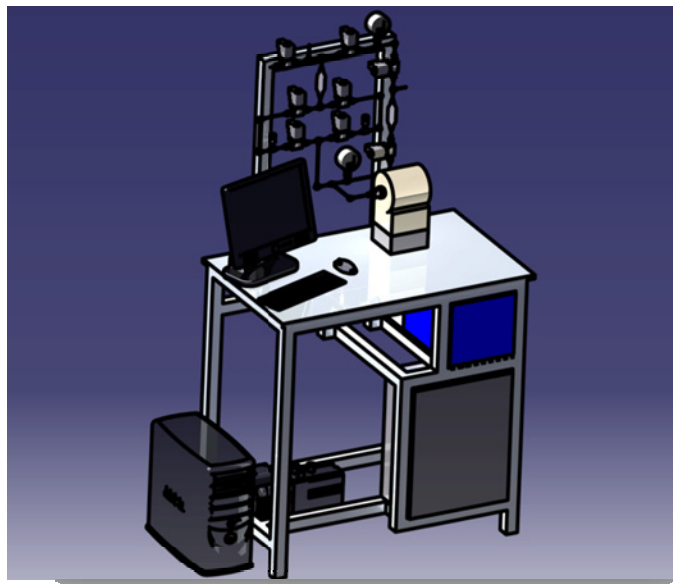


Figura 36: Projecto do equipamento a desenvolver

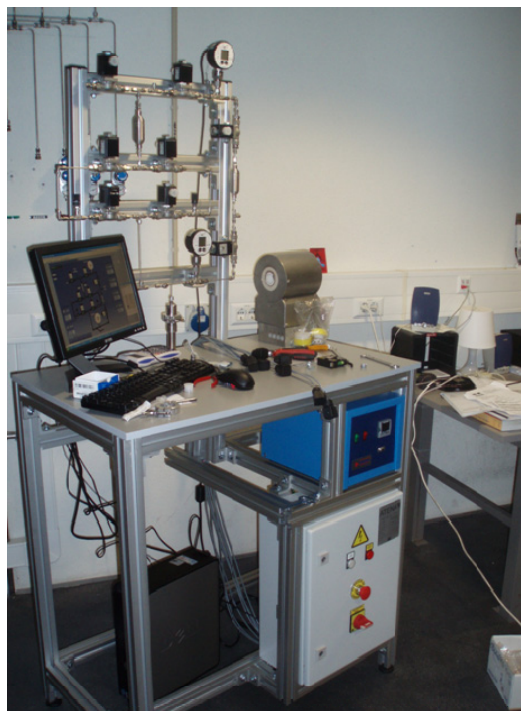


Figura 37: Equipamento desenvolvido

3.1. Circuito

Adoptando uma metodologia volumétrica, foi dimensionado um circuito similar ao apresentado na secção 2.1.2.2. de modo a tornar possível o estudo da cinética de armazenamento de hidrogénio em diferentes materiais, Figura 38.

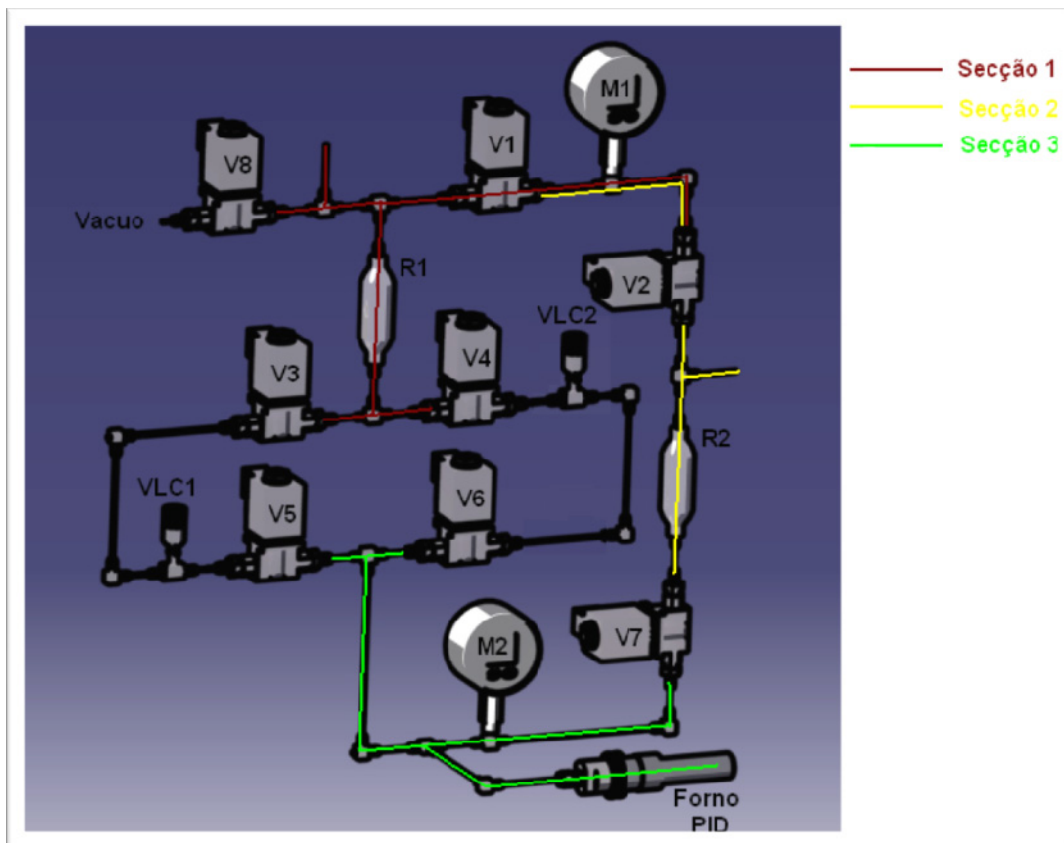


Figura 38: Circuito projectado adoptando metodologia volumétrica.

O circuito foi projectado tendo em vista os requisitos inerentes ao estudo da cinética de absorção/desabsorção. Dele fazem parte diversos componentes, como reservatórios com volume calibrado (R1 e R2), diversos “fittings” de inox (joelhos, T’s), manómetros (M1 e M2), válvulas limitadoras de caudal (VLC1 e VLC2), electroválvulas (V1 a V8), um forno tubular horizontal, uma bomba de vácuo, descritos em mais detalhe ainda neste Capítulo.

Com o objectivo de facilitar a sua compreensão, o circuito projectado foi dividido em 3 secções, como ilustrado na Figura 38.

- *Secção 1:* Mostra-se de relevante interesse uma vez que é ela que fornece quantidades conhecidas de hidrogénio à amostra (Secção2) durante o processo de absorção, efectuando a cinética de absorção. É igualmente de

interesse nos estudos de desabsorção, pelo que o hidrogénio desabsorvido proveniente da secção 2 é aqui quantificado. Para responder a todos os requisitos, o seu volume total é conhecido com exactidão e a sua pressão é monitorizada pelo manómetro M1

- *Secção 2:* Secção na qual se encontra a câmara de amostra com o material a estudar. A determinada temperatura de teste é garantida pelo forno que possui um controlador PID de forma a evitar variações de temperatura. A sua pressão é monitorizada fazendo uso do manómetro M2. Cada vez que um novo material é colocado na câmara de amostra o volume que fica livre é determinado pela expansão de um gás conhecido, fazendo para isso uso da Secção 3. Caso estudos sejam efectuados a temperaturas diferentes da ambiente, esta secção é afectada por um gradiente térmico existente entre a câmara de amostra que se encontra à temperatura do forno e o ponto de picagem de medição de pressão pelo manómetro M2 à temperatura ambiente.
- *Secção 3:* O seu volume total é conhecido com exactidão. Tem duas funções:
 - calibrar o volume da Secção 2 cada vez que um novo material é sujeito a estudos, fazendo uso do gás inerte hélio;
 - determinar a pressão de teste de forma rápida através de nova expansão, para posterior estudo da cinética de absorção. A rapidez é importante que diminui o erro associado. Uma lenta determinação da pressão de teste implicaria a não quantificação de uma determinada quantidade de hidrogénio que estaria a ser absorvida pelo material em estudo, afectando o resultado final de um determinado erro, impossível de quantificar.

O circuito foi dimensionado com o intuito de permitir quantificar indirectamente as quantidades de hidrogénio absorvido e desabsorvido, fazendo uso dos valores de pressão, dos valores de temperatura e do prévio conhecimento dos volumes das secções.

No seu projecto foi tido em conta a necessidade de calibrar o volume da secção 2 sempre que se pretenda estudar um novo material, uma vez que o volume livre varia de acordo com a quantidade de material colocado na câmara de amostra. É utilizado o gás hélio para as gamas operatórias onde o seu comportamento se aproxima da idealidade, realizando uma expansão da secção 3, com volume e pressão conhecidos, para a secção 2, com volume a determinar. Assim, mediante a utilização das correlações dos gases, é possível determinar o volume livre.

A influência do gradiente térmico entre câmara de amostra e o manómetro M2 tida em conta no dimensionamento do circuito pelo que foi implementado um protocolo na aplicação desenvolvida LabView[®] que visa fornecer os factores de correcção para toda a gama de pressão, para a temperatura de teste e volume livre constantes. Deverá ser efectuada para cada temperatura a estudar.

O projecto mecânico do equipamento é baseado em princípios que permitem a caracterização do material pelo estudo da cinética de armazenamento.

3.2. Metodologia de funcionamento

Surge a necessidade de ter em consideração as implicações inerentes ao estudo da cinética, revelando detalhes a ter em conta no estudos de armazenamento e libertação de hidrogénio.

3.2.1. Armazenamento de hidrogénio

O armazenamento dá-se com entrada de átomos de hidrogénio na rede metálica do material em estudo (no caso de absorção). O processo deve conseguir determinar as quantidades exactas de hidrogénio que são armazenadas pelo material em estudo:

- Numa primeira fase, como foi já referido, procede-se à calibração do volume livre da secção 2. Para isso faz-se uso do gás hélio à temperatura ambiente. Este valor, $V_{Secção2}$, é registado;
- Caso a temperatura de estudo seja diferente da ambiente, surge a necessidade de efectuar a calibração do gradiente térmico. Fazendo uso do procedimento implementado na aplicação informática desenvolvida, determina-se uma curva de

calibração que abrange toda a gama de pressões a estudar. Permitirá quantificar o desvio na determinação do número de moles correcto cometido pela existência do gradiente de temperaturas;

- A secção 2 é colocada em vácuo com o objectivo de limpar o hélio utilizado na calibração anterior e para definir o ponto de referencia para o cálculo da concentração, 10^{-3} bar e 0 wt.%H₂;
- Conhecendo-se o volume deixado livre pelo material na secção 2, procede-se á introdução de hidrogénio nas secções 1 e 3 a uma pressão superior à pretendida para o estudo;
- A secção 3 é expandida para a secção 2. Esta expansão é feita abrindo-se a válvula V7 por breves instantes, durante cerca de um segundo, que permitirá colocar uma determinada quantidade de hidrogénio na secção 2 a uma determinada pressão inferior à da secção 1. Com a entrada de hidrogénio na secção 2, inicia-se de imediato a absorção por parte do material, traduzida numa redução da pressão na secção 2, pelo que se revela de importância a rapidez do fecho da válvula V7. O valor de pressão da secção 2 no momento exactamente a seguir à abertura da válvula V7 é registado, $P_{câmara}$;
- É definido um valor de $\Delta P = 5\% \times P_{câmara}$ que determina o intervalo de pressão ao fim do qual é necessário haver nova injeção de hidrogénio na câmara da amostra;
- Uma vez que o hidrogénio está continuamente a ser absorvido pelo material, a pressão na secção 1 encontra-se a diminuir. Quando a pressão da secção 2 iguala o valor $P_{câmara} - \Delta P$, as válvulas V4 e V6 são abertas, introduzindo-se uma quantidade de hidrogénio na secção 2 até ser atingido o valor de pressão $P_{câmara} + \Delta P$. Este processo é repetido consecutivamente, efectivando a cinética, até ser atingido o estado de equilíbrio com saturação do material;

3.2.2. Libertação de Hidrogénio

A libertação de hidrogénio dá-se com a descarga de hidrogénio por parte do material, também por diferença de pressão.

- Numa primeira fase, a amostra encontra-se em equilíbrio na Secção 2. A Secção 1 encontra-se sob condições de vácuo;
- O processo é activado com a abertura das válvulas V3 e V5 por breves instantes, o que incute um novo estado de equilíbrio na Secção 2. A pressão P_{eq} é registada. Este novo estado de equilíbrio corresponde a uma pressão inferior (pela acção de vácuo), que fará com que o material inicie a libertação de hidrogénio anteriormente armazenado;
- A libertação de hidrogénio pelo material faz com que a pressão da Secção 2 aumente. Quando o aumento de pressão atinge o valor de $P_{eq} + \Delta P$ (com $\Delta P = 5\% \times P_{eq}$), as válvulas V3 e V5 são novamente abertas retirando o hidrogénio desabsorvido da Secção 2 para a Secção 1, até a pressão da secção 2 atingir o valor $P_{eq} - \Delta P$.
- As válvulas V1 e V2 são abertas, permitindo a evacuação da quantidade de hidrogénio que fora colocado na secção 1.
- O processo repete-se até todo o hidrogénio ser retirado da amostra.

3.3. Determinação dos volumes das secções

Para que os princípios base da metodologia volumétrica possam ser aplicados, torna-se fundamental o conhecimento rigoroso dos volumes das secções que fazem parte do circuito projectado.

Numa primeira fase, procedeu-se à determinação do volume das secções para que, em conjunto com os valores de pressão e temperatura, as quantidades de hidrogénio possam ser quantificadas. Os seu resultados são apresentados resumidamente na Tabela 4, no final desta secção.

À priori, a secção 1 e 2 são a base do estudo por permitirem quantificar a quantidade de hidrogénio armazenado/libertado. O volume da secção 2 depende da quantidade de

material em estudo, devendo ser determinada cada vez que um novo material é sujeito a testes.

3.3.1. Secção 1

O cilindro Swagelok[®] presente nesta secção (R1) possui um volume de 30 cm^3 ($\pm 5\%$). No entanto, o volume da secção 1 engloba também a consideração do volume da tubagem e do volume morto das válvulas e manómetro, Figura 39.

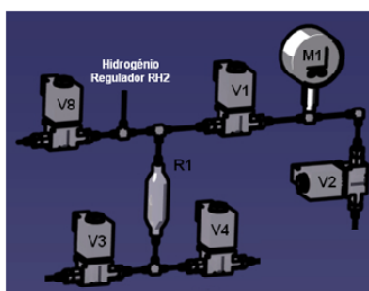


Figura 39: Secção 1.

Foi implementado um procedimento simples que visa determinar o volume total da secção 1, com o menor erro possível.

A ideia passa por expandir a secção 1 (de volume desconhecido, mas pressão conhecida) para um volume conhecido (cilindro de 30 cm^3), fazendo uso de Hélio. Para tal, foi acoplado um cilindro de volume calibrado (30 cm^3 ($\pm 5\%$)), Figura 40. O procedimento faz uso do manómetro M1 para medir a pressão anterior e posterior à expansão.

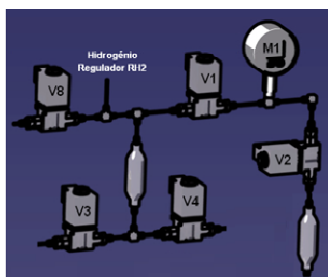


Figura 40: Secção 1 com volume auxiliar calibrado.

A tubagem que efectua a ligação do volume auxiliar à secção 1 introduz uma porção de volume que terá de ser quantificado, pelo que se torna necessário um procedimento intermédio.

Para quantificar o volume total da secção auxiliar, Figura 41, levou-se a cabo um procedimento que faz uso de uma seringa e de uma balança:

- inicialmente foi determinada a massa da secção auxiliar total, vazia;
- encheu-se de água desmineralizada, à temperatura de ambiente, 25°C, fazendo uso de uma seringa;
- determinou-se a massa final;
- determinou-se o volume ocupado pela água, fazendo uso da Equação 10 e conhecendo-se a densidade e massa da água.



Figura 41: Secção auxiliar.

Equação 10 $\rho = \frac{m}{V},$

Conhecendo-se o volume da secção auxiliar, garantem-se todas as variáveis necessárias para efectuar a expansão e determinar o volume total da Secção 1.

A utilização de hélio permite usufruir-se da lei dos gases perfeitos por possuir um comportamento semelhante ao um gás ideal nas condições de pressão e temperatura a operar (0-10 bar e temperatura ambiente). Na expansão do hélio, a correlação da Equação 11 é válida e descreve a conservação da quantidade de gás na expansão:

Equação 11 $V_i P_i = V_f P_f$

sendo V_f , P_f o volume e pressão posteriores à expansão e V_i , P_i o volume e pressão anteriores à expansão.

O volume da secção 1 foi determinado colocando uma determinada pressão na secção auxiliar (P_a), de volume conhecido (V_a). A expansão ocorre da secção auxiliar para a secção 1 e a Equação 11 permite determinar o volume em falta:

Equação 12 $V_a P_a = (V_1 + V_a) P_f$

Conhecendo-se o volume da secção auxiliar (V_a), a pressão da secção auxiliar (P_a) e a pressão no final da expansão (P_f) é possível determinar o volume da secção 1 (V_1) em falta.

$$\text{Equação 13} \quad V_1 = \frac{(P_a V_a) - (P_f V_a)}{P_f}$$

Conhecendo-se o volume da secção 1, o circuito total pôde ser montado uma vez que se torna possível, através de expansões internas determinar os volumes das restantes secções.

3.3.2. Secção 4

O volume da secção 4 é de interesse para o funcionamento do equipamento. A sua determinação permitirá apenas a terminação das restantes.

É realizada uma expansão de hélio da secção 1, com volume conhecido, para a secção 4, com volume a determinar. As correlações da Equação 14 permitem a determinação do volume pretendido.

$$\text{Equação 14} \quad V_1 P_1 = (V_1 + V_4) P_f$$

$$\text{Equação 15} \quad V_4 = \frac{(P_1 - P_f) V_1}{P_f}$$

com V_4 correspondente ao volume da secção 4 a determinar, P_1 correspondente à pressão da secção 1 anterior à expansão, lida no manómetro M1 e P_f correspondente à pressão após expansão.

3.3.3. Secção 5

À semelhança da secção 4, a determinação da secção 5 não se mostra de interesse para o funcionamento do equipamento.

É realizada uma expansão de hélio da secção 1 (com todas as condições iniciais definidas) para a secção 5, possibilitando a determinação do volume livre da secção 5.

3.3.4. Secção 2

Nesta fase, a determinação do volume da secção 2 serve única e exclusivamente para determinar as condições iniciais da expansão que permitirá determinar o volume da secção 3. Como foi já referido, o volume desta secção é determinada cada vez que um novo material é sujeito a novo estudo. O software desenvolvido contém uma rotina dedicada exclusivamente a este passo.

Com vista a determinar o volume da secção 2, com a câmara de amostra vazia, foi realizada uma expansão conjunta das secções 1, 4 e 5 (com condições iniciais conhecidas) para a secção 2 (volume desconhecido).

Com todas as condições definidas, torna-se possível a determinação do volume da secção 2, pela Equação 16:

$$P_f = 1.388 \text{ bar}; \quad V_2 = 92.320 \text{ cm}^3;$$

$$\text{Equação 16} \quad V_2 = \frac{(P_{1,4,5}V_{1,4,5}) - (P_fV_{1,4,5})}{P_f}$$

onde $P_{1,4,5}$ e $V_{1,4,5}$ corresponde à pressão e volume das secções 1, 4 e 5, respectivamente. P_f corresponde à pressão após expansão.

3.3.5. Secção 3

Falta determinar o volume da secção 3. É realizada uma expansão conjunta das secções 1, 4, e 2 para secção 3. Conhecendo-se as condições iniciais, o volume da secção 3 é determinado pela Equação 17.


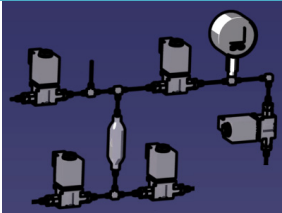
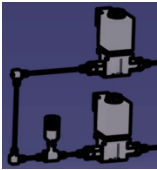
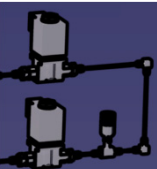
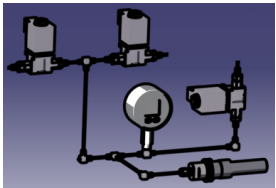

$$\text{Equação 17} \quad V_3 = \frac{(P_{1,4,2}V_{1,4,2}) - (P_fV_{1,4,2})}{P_f}$$

onde $P_{1,4,2}$ e $V_{1,4,2}$ correspondem à pressão e volume das secções 1, 4 e 2, respectivamente. P_f corresponde à pressão após expansão.

3.3.6. Resumo da determinação dos volumes

Com o objectivo de resumir os volumes das secções do circuito, apresenta-se a Tabela 4 com a visualização das secções cujo volume foi determinado experimentalmente.

Tabela 4: Quadro resumo da determinação dos volumes totais das secções do circuito

	Representação do volume a calcular	Condições conhecidas Correlações utilizadas	Volume determinado [cm ³]	Direcção da expansão
Secção auxiliar		Massa água Densidade água (Temperatura) $\rho = \frac{m}{V}$	$V_a = 34,10$	Não houve expansão, utilização de balança e seringa
Secção 1		Pressão inicial secção auxiliar Volume Secção auxiliar Pressão final expansão $V_a P_a = V_f P_f$	$V_1 = 77,45$	Expansão da secção auxiliar para secção 1 (condições da secção auxiliar são conhecidas)
Secção 4		Pressão inicial secção 1 Volume Secção 1 Pressão final expansão $V_1 P_1 = V_f P_f$	$V_4 = 7,63$	Expansão da secção 1 para secção 4 (condições da secção 1 são conhecidas)
Secção 5		Pressão inicial secção 1 Volume Secção 1 Pressão final expansão $V_1 P_1 = V_f P_f$	$V_5 = 7,24$	Expansão da secção 1 para secção 5 (condições da secção 1 são conhecidas)
Secção 2		Pressão inicial secção 1, 4 e 5 Volume Secção 1, 4 e 5 Pressão final expansão $V_{1,4,5} P_{1,4,5} = V_f P_f$	$V_2 = 28,84$	Expansão da secção 1, 4 e 5 para secção 2 (condições da secção 1, 4 e 5 são conhecidas). A câmara de amostra encontra-se vazia. O volume da secção 2 varia com a quantidade de amostra em estudo.
Secção 3		Pressão inicial secção 1, 4 e 2 Volume Secção 1, 4 e 2 Pressão final expansão $V_2 P_2 = V_f P_f$	$V_3 = 40,30$	Expansão da secção 1, 4 e 2 para secção 3 (condições da secção 1, 4 e 2 são conhecidas)

3.4. Escolha / Dimensionamento de equipamentos

3.4.1. Manómetros

Uma vez que todo o processo é automático, controlado por um software idealizado à medida dos estudos pretendidos (LabView[®]), o manómetro seleccionado terá de ser capaz de comunicar com o PC e respectivo software, criando uma interface que permita a aquisição dos valores de pressão para posterior tratamento.

As leituras são efectuadas em tempo real e deverão permitir uma percepção bastante precisa das condições de pressão instantâneas. Como a cinética avalia diferenças de pressão, a pressão dos dois manómetros necessários para o dimensionamento do circuito terá de ser lida e comparada. Os tempos de resposta terão de ser mínimos, evitando uma percepção errada das condições de pressão instantâneas.

As condições de trabalho exigem gamas de pressão que vão desde os 0 aos 100 bar, pelo que têm de ser suportados pelo manómetro.

Trabalhando com hidrogénio, toda a envolvimento terá de ser inerte a reacções evitando-se degradação do equipamento e erros induzidos por reacções químicas paralelas.

Tendo em consideração todos os aspectos mencionados, o manómetro seleccionado foi o LEX1: *Highly Precise Digital Manometer*, Figura 42, comercializado pela empresa Keller.



Figura 42: Manómetro seleccionado,
gama de pressão - 0 a100bar;
precisao de 0,01%FS

O manómetro LEX1 é controlado por um micro-processador, com um nível elevado de precisão (0,01%FS). Possui uma gama de leitura que vai desde os 0 até aos 200 bar e mede dois valores de pressão por segundo (500 ms por medição). Permite uma interface com o PC, fendo uso de uma ligação RS485.

A selecção dos manómetros torna possível a aquisição dos valores de pressão do sistema, permitindo a gestão das rotinas necessárias ao estudo da cinética. Satisfaz as condições iniciais requeridas pelo sistema dimensionado.

3.4.1.1. Interface de comunicação de dados⁶²

Os manómetros seleccionados utilizam uma interface RS485 para comunicar com o PC. Por norma, poucos são os PC's possuem uma porta RS485, pelo que seria necessário um conversor (ex. RS485 para RS232) para tornar possível a comunicação dos manómetros com o PC. Assim sendo, com o intuito de globalizar esta interface, foi adicionalmente adquirido um conversor RS485 para USB, Figura 43, possibilitando a leitura através de uma Porta COM USB.



Figura 43: Conversor RS485 - USB

3.4.2. Válvulas

Com a finalidade de gerir os processos associados à cinética, torna-se necessário a utilização de válvulas que, de acordo com as condições de pressão instantâneas, permitam abrir ou fechar as secções do circuito. Para o seu dimensionamento tiveram de ser tidas em conta as operações a efectuar, assim como as condições do circuito.

Seguindo os critérios de dimensionamento do circuito, as válvulas terão de possuir uma gama de funcionamento que possibilite estudos na gama de pressão entre os 0 e 100 bar. Uma vez que todo o processo é automático, torna-se também necessário a existência de uma interface com o PC (software LabView idealizado) que efectuará o seu controlo.

Como o fluido a manipular é o hidrogénio, questões relacionadas com a segurança terão de ser levantadas. O facto de os constituintes das válvulas reagir com o hidrogénio poderá

induzir em erro as medições pela ocorrência de reacções químicas paralelas, pelo que os seus constituintes terão de ser inertes (aço inox).

Tendo em consideração os aspectos referenciados, a válvula seleccionada foi a da Figura 44, denominada tipo 255, comercializada pela empresa Burkert.



Figura 44: Válvula seleccionada

Circuit function	Orifice [mm]	Port connection [D]	Kv value water [m ³ /h]	Pressure range for gases [bar]	Pressure range for liquids [bar]	Seal material	Voltage/frequency [V/Hz]
A 2/2-way valve NC	1.0	G 1/4	0.03	0 - 100	0 - 100	PTFE	024/DC
							110/50
							230/50

É uma válvula solenoide 2/2 específica para gases e fluidos com pressões de trabalho até 100 bar. A base foi seleccionada em aço inoxidável para evitar reacções com o hidrogénio. O solenoide encontra-se completamente selado tornando impossível qualquer contacto, com o gás hidrogénio.

A sua abertura é accionada por um sinal de 24 VDC a 500 mA (12W), permitindo um controlo por software. É normalmente fechada garantindo, no caso de falha energética, que todas as secções ficam isoladas e livres de aumentos de pressão.

Como o circuito é constituído por 8 válvulas do tipo 255, torna-se necessário introduzir uma carta que possibilite a interface entre computador e as diferentes válvulas. Para tal, foi necessário introduzir um quadro eclético de potência.

3.4.3. Quadro eléctrico

Todos os componentes eléctricos encontram-se devidamente organizados e identificados no quadro eléctrico Rittal 500x400x210. Paralelamente, existe um esquema eléctrico em Eplan[®], identificativo de todos os constituintes do quadro eléctrico (ANEXO A).



Figura 45: Quadro electrico

O quadro eléctrico possui uma betoneira de emergência que serve de encravamento mecânico, no caso de situações de perigo.

Do quadro eléctrico fazem parte uma carta de saída NI, que permite a interface entre as válvulas e o PC, assim como um circuito implementado para que seja fornecida a potência correcta às válvulas.

Como estamos a trabalhar com hidrogénio, por questões de segurança, os componentes eléctricos terão de ser isolados. Concentrando-os no quadro eléctrico consegue-se um isolamento mais capaz, pelo que poderá ser introduzido, mais tarde, um detector de hidrogénio que, no caso de pressentir hidrogénio, cortaria a energia do quadro e emitiria um sinal de alerta.

3.4.3.1. *Carta de saída NI*

A necessidade de controlar 8 válvulas (12W cada) exige uma interface que permita o controlo independente de cada uma delas.

Um dos problemas enfrentados no dimensionamento da carta de saída prendeu-se pelo facto de que nenhuma se mostra capaz de fornecer a potência necessária para actuar as válvulas dimensionadas.

Mediante a oferta do mercado, foi dimensionada uma carta com 8 saídas. A carta escolhida foi o Módulo National Instruments USB-9472, da Figura 46. Paralelamente foi dimensionada um circuito de potência auxiliar de modo a garantir a potência para actuar as válvulas.



Figura 46: Módulo National Instruments USB-9472

3.4.3.2. *Circuito de potência auxiliar*

Não existindo nenhuma carta capaz de fornecer a potência de 12W em cada saída, para alimentar cada uma das válvulas, surgiu a necessidade de dimensionar um circuito auxiliar, Figura 47.

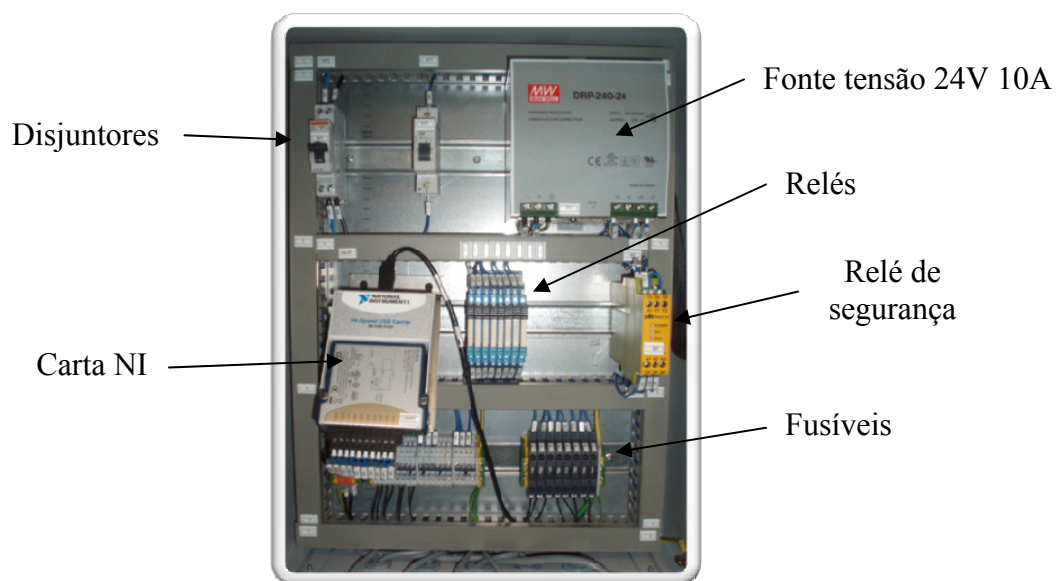


Figura 47: Circuito de potência auxiliar.

O circuito auxiliar pretende, fazendo uso de uma fonte de alimentação, fazer chegar a potência necessária para actuar as válvulas. Em cada saída, a carta consegue apenas fornecer 6 W de potência, metade dos 12 W necessários para actuar cada uma das válvulas.

Com a introdução do circuito de potência, a gestão da válvula a actuar continua a cargo da carta dimensionada. Quando o software envia a ordem para abrir uma determinada válvula, a carta gera a saída pretendida e envia um sinal de potência insuficiente. O circuito a jusante passa por um relé que, ao receber o sinal de baixa potencia, abre o circuito de potência igual à necessária para actuar a válvula, dada pela fonte de alimentação 24V, como esquematizado na Figura 48.

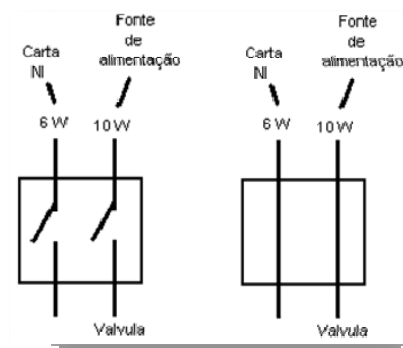


Figura 48: Esquema simplificado de actuação dos relés

A fonte de alimentação foi dimensionada tendo em conta a carga máxima de todas as válvulas actuadas ao mesmo tempo.

Caso as válvulas entrem em curto-circuito, foi ainda tido em conta a introdução de fusíveis no circuito auxiliar de potência.

3.4.3.3. Esquema eléctrico

O esquema eléctrico identifica todos os componentes do quadro eléctrico assim como a sua metodologia de funcionamento, muito útil no caso de necessitar de alterações ou reparações. Pode ser encontrado no ANEXO A.

3.4.4. Escolha de fittings

3.4.4.1. Cilindros

Foi necessário implementar a introdução de cilindros calibrados no circuito projectado. As condições de pressão máximas necessárias para o processo foram tidas em conta.

Para tal, foi seleccionado o “double-ended sample cylinder” em aço inox 304L com $30\text{cm}^3 \pm 5\%$.



Figura 49: cilindro swagelok de 30 cm^3 em aço inox.

3.4.4.2. Joelhos/T's e tubo

A necessidade de trabalhar com hidrogénio levou à escolha de fittings em aço inox. Os requisitos do circuito a nível de pressão apresenta-se como o factor de grande peso no seu dimensionamento, pelo que terão de aguentar pressões até 100 bar.

Os fittings seleccionados são comercializados pela empresa Swagelok[®]. Uma vez que cada marca possui a sua metodologia, optou-se por trabalhar com componentes da mesma marca.



Figura 50: Fittings Swagelok

3.4.4.3. *Válvulas reguladoras de caudal*

O circuito dimensionado faz uso de duas válvulas reguladoras de caudal, Figura 51. A sua função passa por regular o caudal de hidrogénio que entra e sai da secção 2, respectivamente na absorção e desabsorção, de forma a evitar picos de pressão indesejados. Restringindo-se o caudal de hidrogénio a entrar na secção 2 deverá existir um compromisso de forma a não influenciar as medições de absorção de hidrogénio.



Figura 51: valvula reguladora de caudal Swagelok®

3.4.5. Bomba de Vácuo

No decorrer dos estudos, torna-se necessário a utilização de vácuo para conseguir um diferencial de pressão que permita o procedimento de desabsorção por diferença de pressão. N

Não surge a necessidade de trabalhar a alto-vácuo, pelo que uma bomba de vácuo que atinja a pressão de 10^{-3} atm, como a ilustrada na Figura 52, se mostra suficiente para garantir a desabsorção.



Figura 52: Bomba de vacuo alcatel serie Pascal ^[65].

3.4.6. Forno Tubular Horizontal

O controlo da temperatura revela-se de extrema importância de modo a evitar alterações da cinética, pelo que lhe é bastante sensível. É conseguido fazendo uso de um controlador PID acoplado a um forno tubular horizontal, Figura 53.



Figura 53: Forno Tubular Horizontal com Controlador PID Eurotherm 3216CC

- Características do Forno:
 - Temperatura Máxima de Utilização: 600 ° C;
 - Tubo cerâmico com 32 mm de diâmetro interno;
 - Comprimento da zona quente – 130 mm;
 - Potência: 400 W, com Alimentação: 230 V 50 HZ;
 - Elementos de Aquecimento: Resistência espiraladas em fio Kanthal A1 enrolada em torno do tubo de trabalho;
 - Isolamento Térmico: Fibra cerâmica rígida e em manta na qualidade 1260 °C;
 - Tubo de Trabalho: Tubo cerâmico de mulite com 42x32x160 mm.
- Características da Unidade de Controle de Temperatura e Potência:
 - Controlador Electrónico Digital de Temperatura Eurotherm 3216CC, tamanho 48 x 48 mm, com acção PID por microprocessador, função tuning para optimização automática dos parâmetros de controlo e consequente estabilização à temperatura seleccionada e com possibilidade de memorizar dois segmentos (um de rampa e um de patamar), com interface RS 232;
 - Termopar tipo K diâmetro 1,5mm Comp=500 mm;

- Relé do Estado Sólido Eurotherm para controlo da potência, protegido por fusível;
- Transformador abaixador de tensão de 0,4 KVA para alimentar o elemento de aquecimento;
- Interruptores de Geral e de Potência;
- Fusível de protecção ao circuito de Comando;

3.4.7. Instalação de gás

Para se efectuarem estudos de armazenamento de hidrogénio em soluções sólidas na gama de pressões de 0 a 60 bar terão de ser tomados dois procedimentos:

- O primeiro engloba a utilização da instalação de hidrogénio existente no laboratório, que permite uma gama de funcionamento dos 0 aos 7 bar, na Figura 54.

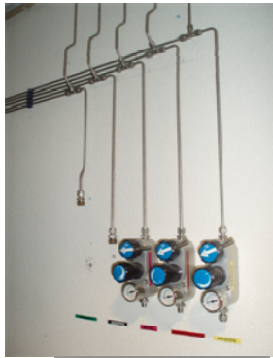


Figura 54: Instalação rede de gás no Laboratório de Tribologia e Eng. das Superfícies
Pressão máxima de 7bar

- O segundo passa pela utilização de uma botija auxiliar fazendo uso do redutor praxair (Figura 55) que permite completar a gama dos 7 aos 60 bar.



Figura 55: Redutor praxair
 $P_{inMax} = 230 \text{ bar}$; Pout 2.5-60 bar

3.4.8. Dimensionamento da Câmara de Reacção

A câmara de reacção foi dimensionada tendo em conta vários factores:

- a necessidade de trabalhar em vácuo e em altas pressões, até 100 bar;
- o acesso cómodo à câmara de amostra permitindo uma rápida substituição da amostra;
- a localização da câmara de amostra no centro do forno, garantindo um enquadramento na zona quente, onde a temperatura é uniforme;
- a possibilidade de colocar duas câmaras de amostra, com diferentes dimensões, para estudos de materiais com diferentes rendimentos de absorção de hidrogénio, tendo em conta a necessidade de manter a câmara de reacção dentro da zona de temperatura uniforme do forno;

As considerações descritas anteriormente foram tidas em conta e a câmara de reacção foi projectada. A sua modelação foi conseguida fazendo uso do software CATIA®.

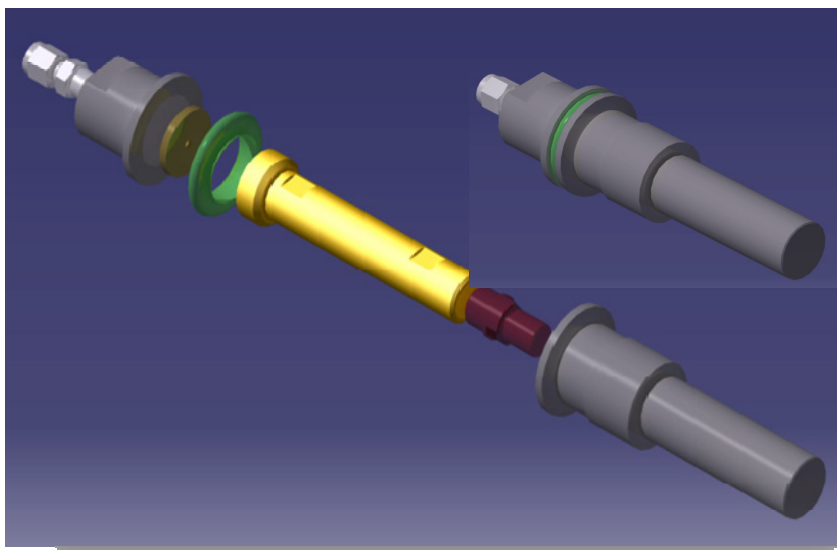


Figura 56: Modelação da câmara de amostra, com vista explodida

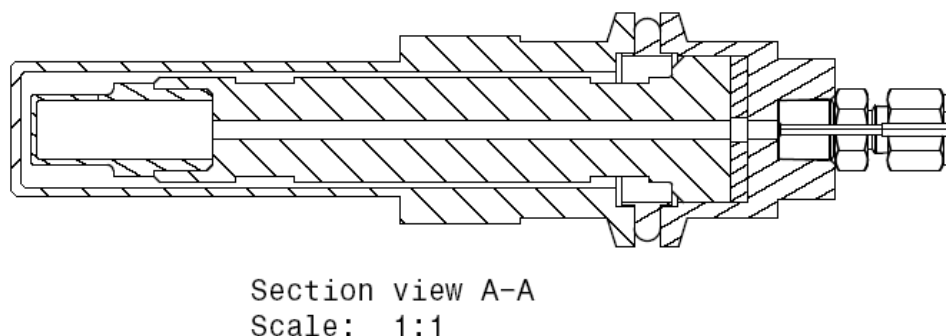


Figura 57: Visualização esquemática da câmara de amostra.

Com vista a validar a modelação projectada, tendo em conta a resistência do material, efectuou-se uma análise estrutural no software de simulação CATIA®. Os estudos decorreram para a pressão máxima de 100 bar na câmara de amostra construída com aço inox AISI 304 L.

Foi gerada uma malha com 1460 elementos e 501 nós, Figura 59. Como resultado da análise estrutural foram obtidas as tensões de Von Mises e os deslocamentos máximos para a pressão de 100 bar aplicada no interior da câmara de amostra de aço inox AISI 304L.

Static Case Solution.1 - Von Mises stress (nodal values).2

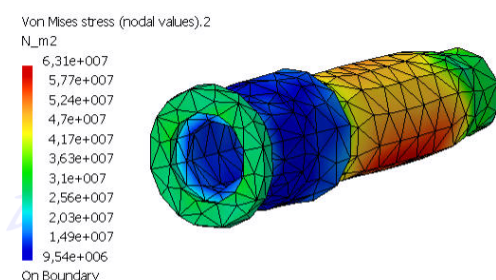


Figura 58: Tensão de Von Mises

MESH:

Entity	Size
Nodes	501
Elements	1460

Figura 59: Criação da malha para aplicação do método dos elementos finitos

A análise estrutural valida a aplicação de pressões da ordem dos 100 bar na câmara de amostra dimensionada, pelo que a tensão de cedência do material nunca é atingida. A tensão máxima verificada é de 63 MPa contra a tensão de cedência de 269 MPa^[66] do aço Inox AISI 304L, utilizado na sua construção. Assim sendo, opera-se com um factor de segurança de 4,17. O deslocamento máximo verificado é de 0,0185 mm.

Com o projecto validado, procedeu-se à maquinação da câmara de amostra, recorrendo a uma empresa de tornearia mecânica.

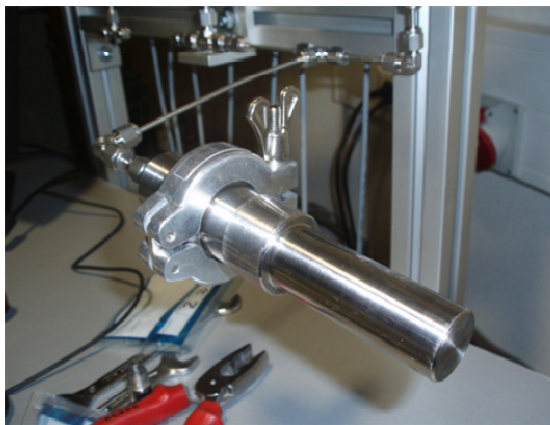


Figura 60: Câmara de amostra maquinada. Estado final.

3.5. Software LabView

A concepção do software revela-se de extrema importância pelo que permite a interface entre utilizador e equipamento. Esta interface terá de oferecer comodidade e permitir o estudo de qualquer solução sólida, sem que o utilizador necessite de ser qualificado no ramo de materiais. Deverá, para isso, possibilitar um conjunto de procedimentos, como calibrações, activação e decrepitação do material, purga do circuito e estudos da cinética de absorção e desabsorção.

3.5.1. Procedimentos

Para melhor se entenderem os diversos procedimentos implementados é apresentado um histograma, com informação detalhada de todos os passos necessários ter em conta na sua implementação.

A aplicação LabView[®] permite uma gestão manual das condições do circuito e engloba vários procedimentos automáticos.

Neste ponto, todos os procedimentos serão descritos com um nível de detalhe elevado, pelo que a introdução da Figura 61 e toda a conotação referenciada se revelam de interesse para o acompanhamento do histograma.

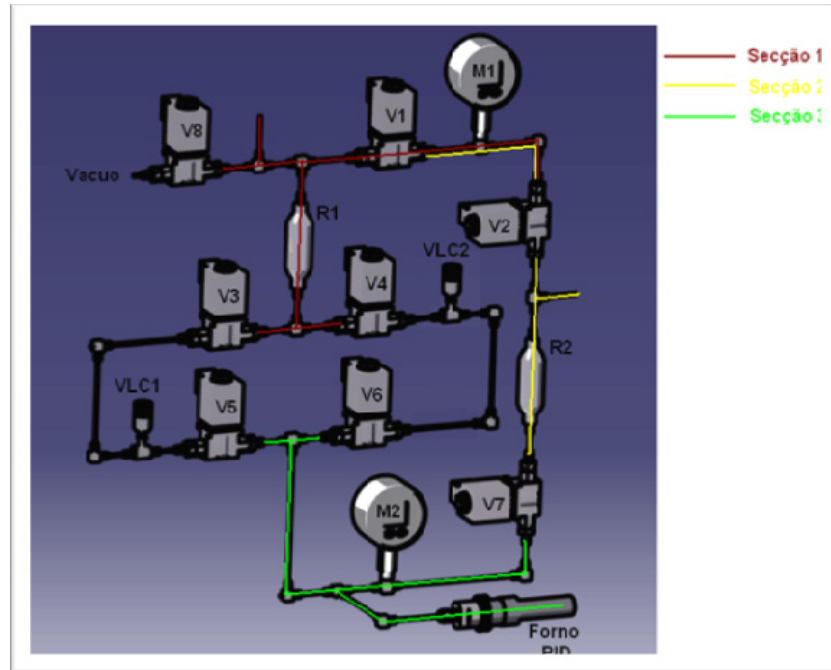


Figura 61: Circuito dimensionado

3.5.1.1. Manual

Terá de apresentar os valores de pressão dos 2 manómetros e deverá permitir o controlo independente de cada uma das oito válvulas.

3.5.1.1.1. *Página de Layout para procedimento Manual*

Na página de layout do procedimento manual coexistem a indicação esquemática do circuito, o estado de erro da leitura dos manómetros, um encravamento de segurança indicador de pressão excessiva ($>100\text{bar}$) e a leitura dos valores de pressão do manómetro. O utilizador é livre de operar as válvulas da forma que entender, bastando para isso clicar sob a sua equivalente no circuito esquematizado.

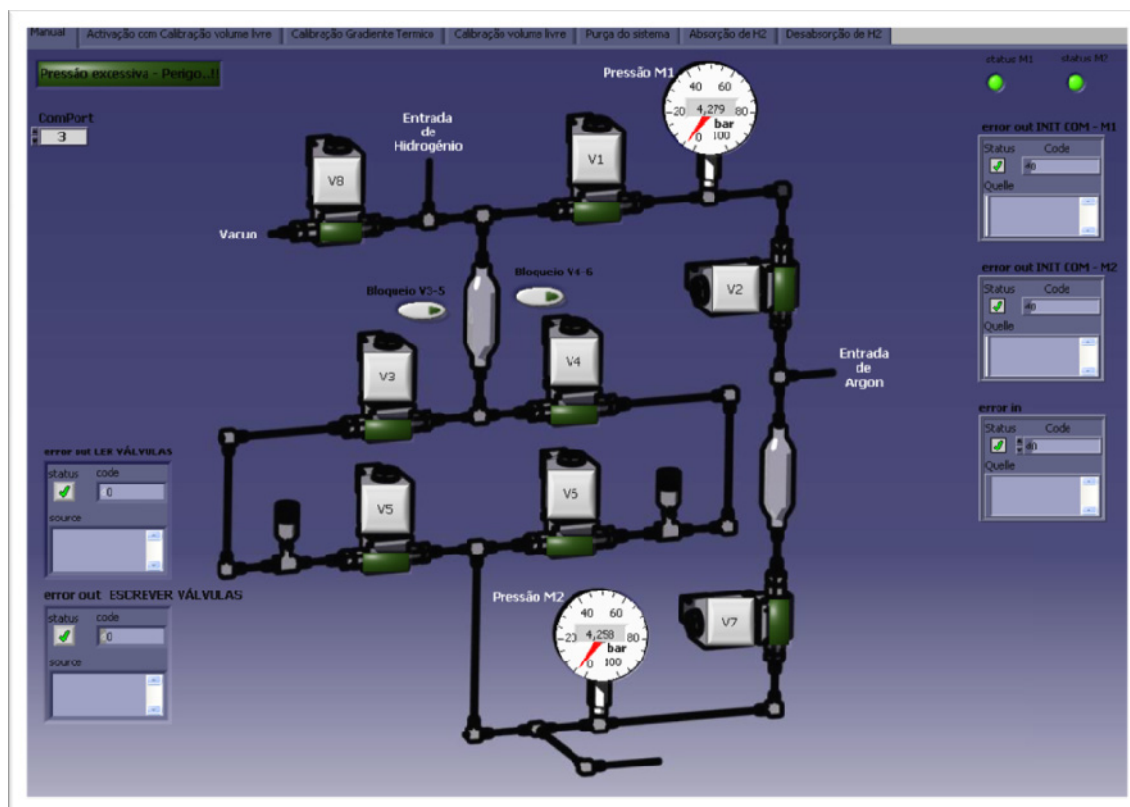


Figura 62: Página de Layout do procedimento manual

3.5.1.2. Automático

Tem como objectivo permitir o estudo da cinética de absorção e desabsorção em soluções sólidas. Coexistem vários procedimentos que permitem ajustar os resultados às condições de trabalho.

Um encravamento de segurança, a nível do software, é actuado sempre que os manómetros detectem uma pressão superior a 100 bar. Todas as válvulas são fechadas e surge um aviso a informar que o circuito se encontra a uma pressão de perigo.

3.5.1.2.1. Activação / Decrepitação

Com este passo pretende-se activar o material até um nível de erro definido pelo utilizador.

Em cada ciclo de activação, o volume livre da câmara de amostra diminui devido à decrepitação e consequente quebra das partículas do material. A razão entre o volume livre anterior e posterior à activação define um valor de erro.

O facto de não ser ainda possível comunicar com o controlador PID do forno, leva a que este procedimento decorra com uma interacção bastante activa com o utilizador, através de mensagens. O software foi desenvolvido de forma a que, futuramente, caso se estabeleça comunicação com o controlador do forno, as mensagens sejam substituídas por ordens directas com as temperaturas pretendidas.

3.5.1.2.1.1. Histograma

1. Botão iniciar Activação;
2. MENSAGEM - Introduza hélio fazendo uso do redutor de hélio. ;
3. SubVi Calibrar – Fornece valor de Volume da secção2 – Vsec2_1 (Guardar este valor para comparação no final de cada ciclo_Layout);
4. MENSAGEM – Vai-se dar inicio ao ciclo de vácuo
5. MENSAGEM – Coloque o forno à temperatura pretendida para realizar o ciclo de vacuo
6. MENSAGEM – Temperatura pretendida foi atingida passa para ponto 7, repete ponto 5 e 6;
7. MENSAGEM – Verificar se bomba de vácuo se encontra em funcionamento –
8. Abre válvula V8;
9. Espera 2 segundos;
10. Abre válvulas V3, V5 e V7;
11. Espera 7 segundos;
12. Fecha válvula V7;
13. Espera 10 segundos;
14. Fecha válvulas V3, V5 e V8;
15. Começa a contagem do tempo definido para o ciclo de vácuo pelo utilizador no layout (ver figura no final);
16. Passado o tempo, avisa utilizador que tempo de vácuo foi atingido

17. MENSAGEM – Vai-se dar inicio ao ciclo de hidrogénio;
18. MENSAGEM – Coloque o forno à temperatura pretendida para realizar o ciclo de hidrogénio
19. MENSAGEM – Temperatura pretendida foi atingida passa para ponto 20, repete ponto 18 e 19;
20. MENSAGEM - Abra o redutor de hidrogénio à pressão desejada
21. Abre válvulas V4, V6 e V7;
22. Espera 4 segundos;
23. Fecha válvulas V4, V6 e V7;
24. Começa a contagem do tempo definido para o ciclo de hidrogénio pelo utilizador no layout (ver figura no final);
25. Passado o tempo, avisa utilizador que tempo de contacto com hidrogénio foi atingido
26. MENSAGEM - Desligar o forno e esperar que temperatura ambiente seja atingida;
27. MENSAGEM - Temperatura ambiente atingida? segue para ponto 28, retorna ao ponto 26 e 27;
28. SubVi Purgar;
29. Mensagem – Introduza hélio fazendo uso do redutor de hélio.
30. SubVi Calibrar - Fornece o novo valor de Volume da secção2 – Vsec2_n (Coloca no Layout);
31. Compara com Volume inicial – $ERRO = 100 - \frac{V_{sec2_1}}{V_{sec2_n}} \times 100$;
32. MENSAGEM – Erro = (“valor calculado”). Satisfaz o utilizador? (Quanto menor for o erro mais aproximados se encontram os volumes – condição pretendida). Se satisfaz – Termina activação com mensagem – Activação terminada com sucesso. Guarda ainda Vsec2_n (Volume secção 2 actual(Layout)). Se não satisfaz – repete em ciclo desde ponto 2 até 30.

3.5.1.2.1.2. Página de Layout para activação / decrepitação

Ao premir o botão iniciar activação, inicia-se uma interacção entre software e utilizador de modo a garantir o procedimento. Finalmente, cabe ao utilizador decidir se o erro entre volume inicial e final o satisfaz, garantindo a activação do material. Por norma a execução de três ciclos de activação garante o estado activo do material.

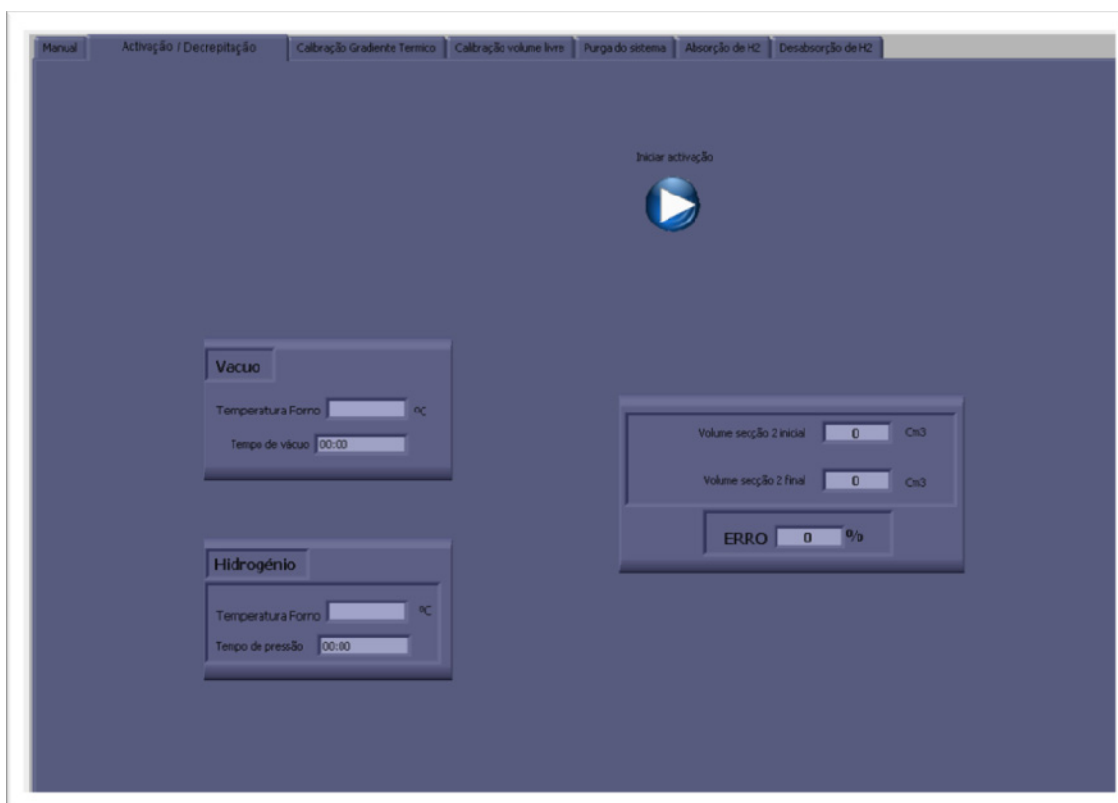


Figura 63: Página de Layout do procedimento activação.

3.5.1.2.2. Calibração Gradiente Térmico

Este procedimento só tem sentido quando testes são efectuados a temperaturas diferentes da ambiente, uma vez que só nestes casos coexistem diferentes temperaturas na câmara de amostra e no ponto de picagem onde se mede a sua pressão.

Com a calibração do gradiente térmico pretende-se determinar uma recta de calibração capaz de traduzir a influência do gradiente térmico na gama total de pressão, para a temperatura de teste e volume livre da câmara de amostra constantes.

3.5.1.2.2.1. Histograma

1. Utilizador coloca valores de temperatura pedidos na tabela presente no layout;
2. Botão iniciar Calibração Gradiente Térmico;
3. subVi calibração (com registo da pressão anterior ($P_{\text{anterior_expansão}}$) e posterior ($P_{\text{Sec2_Amb}}$) à expansão(Tabela));
4. Escreve Volume livre na tabela;
5. calcula nr moles = $\frac{P_{\text{sec2_Amb}} \times V_{\text{livre_ponto3}}}{R \times T_{\text{Ambiente}}}$, guarda na tabela “número moles”;
6. MENSAGEM – Colocar forno à temperatura de estudo ;
7. MENSAGEM – O forno encontra-se á temperatura de estudo pretendida? passa ao ponto 8, repete 6 e 7;
8. Regista valor de pressão em M2 $P_{\text{teste_forno}}$ – coloca em Layout (tabela);
9. registar pontos no gráfico ($x=P_{\text{teste_forno}}$; $y=\text{nr moles}$) no gráfico LabView (em Layout(no fim do histograma));
10. MENSAGEM – Baixar forno até Temperatura ambiente ;
11. MENSAGEM – O forno encontra-se á temperatura ambiente? passa ao ponto12, repete ponto 10 e 11;
12. MENSAGEM – Pretende calibrar o gradiente térmico para novo valor de pressão? repete desde ponto 3 até 12. passa para ponto 13;
13. pergunta a ordem do polinómio (ou aparece em Layout – como for melhor);
14. desenha o polinómio (fetting) para os valores do gráfico do ponto 9;
15. MENSAGEM - está contente com o fetting? volta ao ponto 13. segue para ponto 16;
16. MENSAGEM – Pretende estudar novos valores de pressão para melhor ajuste do fetting? volta ao ponto 3 ate 16. segue para ponto17
17. Guarda a tabela em Excel e sai. Mantém o fetting no gráfico do LabView.

3.5.1.2.2.2. Página de Layout para Calibração Gradiente Térmico

É apresentada uma tabela com todos os valores retirados da calibração. É também criado um ficheiro Excel onde são guardados os resultados obtidos da calibração. No final da calibração, é desenhada a curva de calibração com os valores de pressão em abcissas, relacionados com o correcto número de moles, calculado para a temperatura e pressão ambientes.

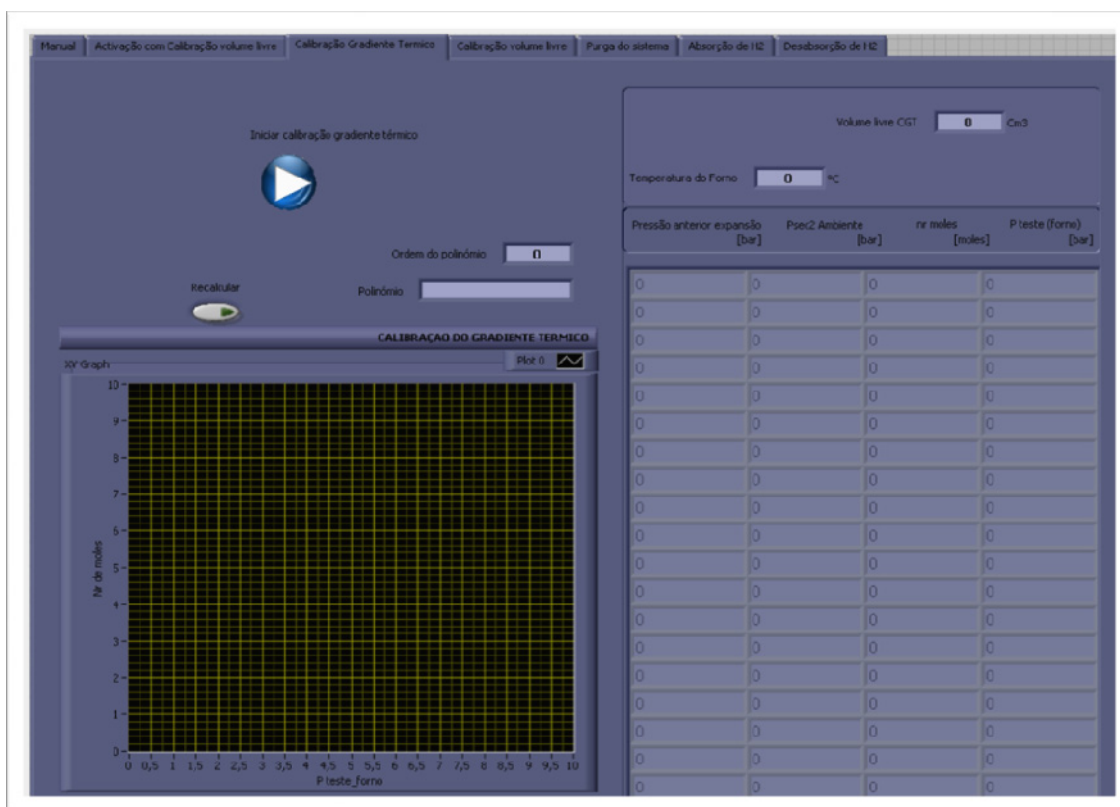


Figura 64: Página de Layout do procedimento calibração do gradiente térmico.

3.5.1.2.3. Calibração volume livre

Com este procedimento pretende-se calibrar o volume livre da secção 2 (câmara de reacção), cada vez que um novo material seja sujeito a estudos. Faz-se uso do gás hélio para temperatura positivas, pelo que apenas nesta gama o gás tem comportamentos próximos dos ideais.

3.5.1.2.3.1. Histograma

Inicialmente são conhecidos os volumes da secção 1 ($V_{\text{volume } 1}$) e da secção 3 ($V_{\text{volume } 3}$)

1. botão para iniciar calibração do volume;
2. abre válvula V2;
3. MENSAGEM – o utilizador deve colocar hélio na secção 3 fazendo uso do regulador de hélio (R_{He}). Não esquecer - Fechar o Regulador-OK [Manualmente é introduzida uma determinada pressão de hélio na secção 3. Um encravamento tido em conta para verificar se o regulador foi efectivamente fechado passa por comparar as pressões medidas a seguir nos pontos 4. e 7. No caso de as medidas serem iguais é sinal que o utilizador não fechou o redutores.
4. regista valor de pressão no manómetro M1;
5. abre válvula V7;
6. espera 1 segundo
7. regista valor de pressão no manómetro M2 [com valores de pressão registados em M1 ($P_{\text{ressãoM1}}$) e M2 ($P_{\text{ressãoM2}}$), (passo 4. e 7.) e com o volume conhecido da secção3 ($V_{\text{volume } 3}$), calcula o volume da secção 2 pretendido ($V_{\text{volume } 2}$), utilizando a relação
$$V_{\text{volume } 2} = \frac{(P_{\text{ressãoM1}} V_{\text{volume } 3}) - (P_{\text{ressãoM2}} V_{\text{volume } 3})}{P_{\text{ressãoM2}}}$$
. Compara as medições de pressão em M1 ($P_{\text{ressãoM1}}$) e em M2 ($P_{\text{ressãoM2}}$) e, no caso de serem iguais, pára o processo (fecha válvulas) e avisa o utilizador que o regulador de hélio não foi fechado no ponto 3. Avisa ainda que, de seguida, deve efectuar a purga do sistema antes de nova calibração;
8. $V_{\text{volume } 2}$ é registado e colocado na pagina layout junto do volume das restante secções [vai ser utilizado mais à frente na formula para calculo da concentração];
9. fecha válvulas V7 e V2;
10. MENSAGEM – Calibração efectuada com sucesso.

3.5.1.2.3.2. Página de Layout para calibração volume livre

Na página de layout do procedimento calibração do volume livre coexistem a indicação esquemática do circuito, a leitura dos valores de pressão do manómetro e a indicação do valor do volume livre da secção 2 determinado. Este volume será utilizado no procedimento absorção de hidrogénio, permitindo quantificar o número de moles de hidrogénio correcto presente nesta secção.

Para determinar o volume livre, o utilizador só terá de pressionar o botão “Calibrar Circuito”. O processo é completamente automático.

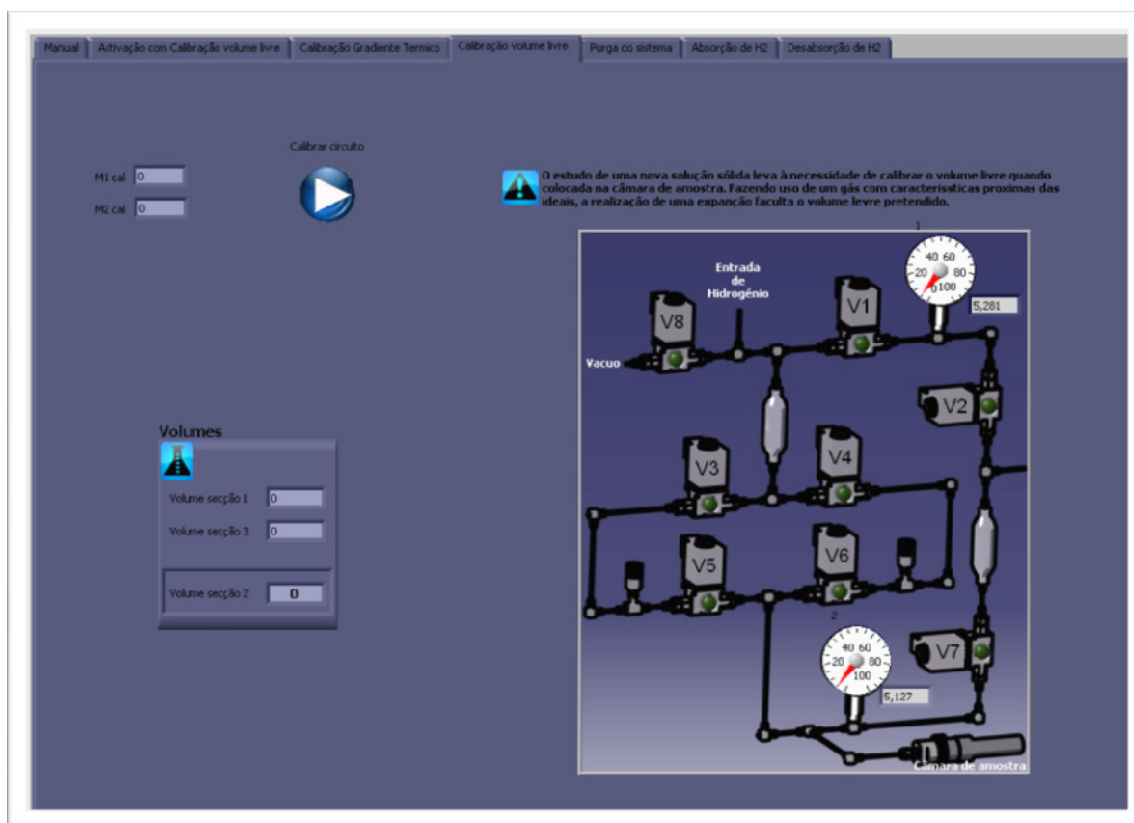


Figura 65: Página de Layout do procedimento Calibração do Volume livre

3.5.1.2.4. Purga do Sistema

O procedimento purga do sistema permite a limpeza do circuito de forma a eliminar a presença de qualquer substancia.

3.5.1.2.4.1. Histograma

1. botão para iniciar purga do sistema;
2. abre válvula V8,
3. espera 3 segundos;
4. abre válvulas V3, V5;
5. espera 3 segundos;
6. abre válvulas V2, V6 e V7;
7. esperar até M2 registar 1×10^{-3} bar;
8. fecha válvula V8;
9. fecha válvulas V2, V3, V5, V6 e V7;
10. MENSAGEM – Purga concluída com sucesso.

3.5.1.2.4.2. Página de Layout para Purga do Sistema

O utilizador apenas terá de premir o botão “Purga do Sistema” e o software encarregar-se-á de efectuar a gestão de abertura de válvulas para que a purga do sistema seja efectuada. O utilizador poderá, em qualquer altura, proceder ao cancelamento da purga do sistema, pressionando o botão Stop.

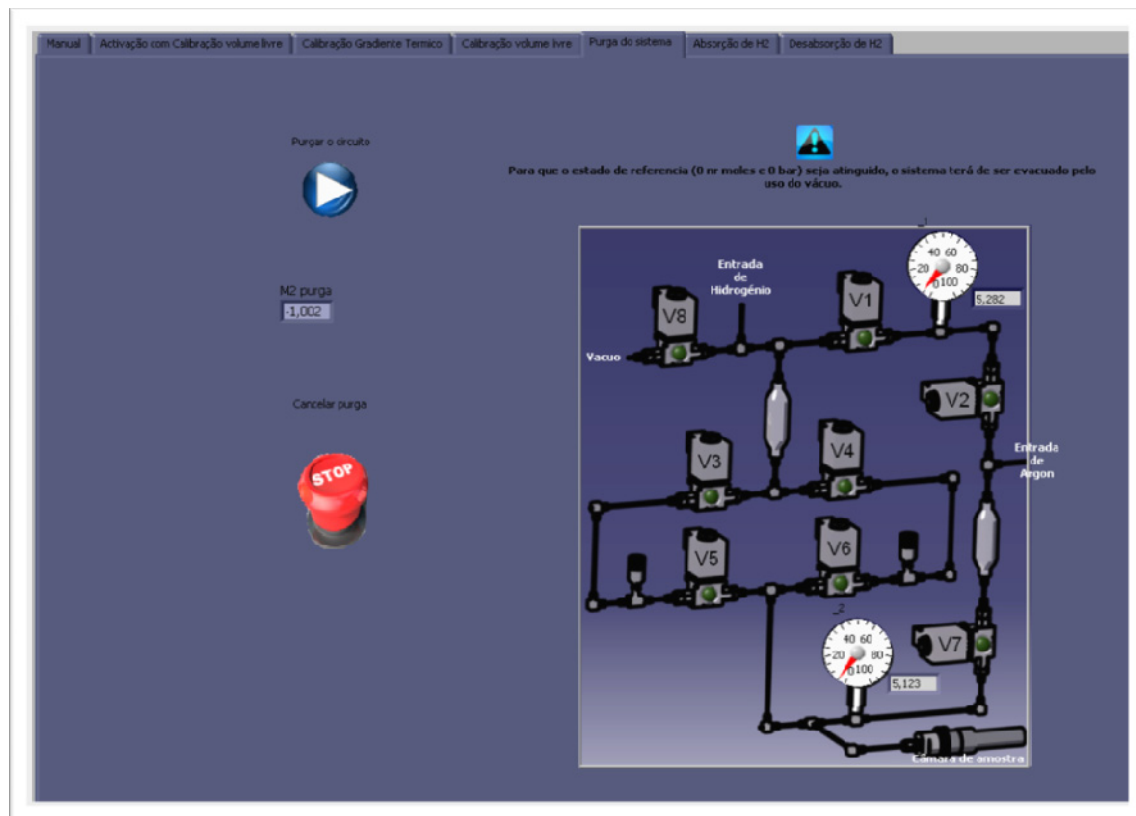


Figura 66: Página de Layout do procedimento Purga do Sistema.

3.5.1.2.5. Absorção de hidrogénio

[hidrogénio é introduzido manualmente na secção 3 a uma pressão superior à de teste]

O utilizador deve definir um tempo t correspondente ao tempo máximo no qual a amostra se encontra a absorver hidrogénio (visível no Layout). [t = tempo a partir do qual a absorção de hidrogénio na amostra já não é significativa (concentração máxima / equilíbrio).]

3.5.1.2.5.1. Histograma

1. botão para iniciar a absorção;
2. fecha válvulas V3, V4, V5, V6, V7 e V8;
3. abre válvulas V1 e V2;

4. MENSAGEM – o utilizador deve colocar a pressão desejada de hidrogénio na secção 3 ;
5. fecha válvula V2;
6. abre válvula V7 por breves instantes (1 segundo);
7. no momento em que fecha válvula V7, regista o valor de pressão em M2 (P_{testeA}) e calcula $\Delta P = 0.05P_{testeA}$;
8. regista o valor de pressão em M1 ($P_{secção1A}$) e inicia registo nos gráficos 1, 2 e 3 (grava dados e mostra em tempo real_Ver Layout);
 - gráfico 1 - y = lê pressão no manómetro M1, x = tempo;
 - gráfico 2 - y = lê pressão no manómetro M2, x = tempo;
 - gráfico 3 - y = nº moles absorvidas, x = tempo;

O nº de moles absorvidas é determinada por:

$$n_{absorvido} = \frac{\Delta P_{fornecida} V_{Camara_de_amostra}}{RT_{Camara_de_amostra}} - n_{gradiente_térmico}$$

[a segunda parcela, $n_{gradiente_térmico}$, só é considerada no caso de a temperatura de estudo ser diferente da ambiente. É retirado da curva de calibração do gradiente térmico anteriormente determinada para as condições de trabalho (temperatura e volume livre)];

9. [Com a anterior introdução de hidrogénio da secção 2, a sua pressão encontra-se a diminuir uma vez que hidrogénio está a ser absorvido pelo material]. Assim que o manómetro M2 atinja a pressão $PM2_1 = P_{testeA} - \Delta P$ abre válvulas V4 e V6;
10. [A pressão na secção 2 (M2) aumenta rapidamente, com consequente diminuição na secção 1 de onde é fornecido hidrogénio]. Assim que o manómetro M2 atinja a pressão $PM2_2 = P_{testeA} + \Delta P$ fecha válvulas V4 e V6;
11. Verifica se o tempo t entre $PM2_2$ e $PM2_1$ é inferior ao previamente estabelecido pelo utilizador. Deverá existir um botão de paragem, no caso de o tempo colocado no início se verifique demasiadamente alongado. Esta paragem não deve estragar o

estudo, pelo que ao ser seleccionada fecha todas as válvulas e salta para procedimento final, ponto 13;

12. Executa os passos de 8 a 11 até o tempo t igualar o definido inicialmente pelo utilizador [os dados estão continuamente a ser gravados e os valores continuamente mostrados nos gráficos em tempo real];
13. MENSAGEM – Estudo de Absorção de hidrogénio terminada com sucesso.

3.5.1.2.5.2. Página de Layout para Absorção

Foi criada uma interface ilustrativa do circuito real, incluindo LED's de sinalização de estado das válvulas, de modo a permitir ao utilizador seguir o procedimento.

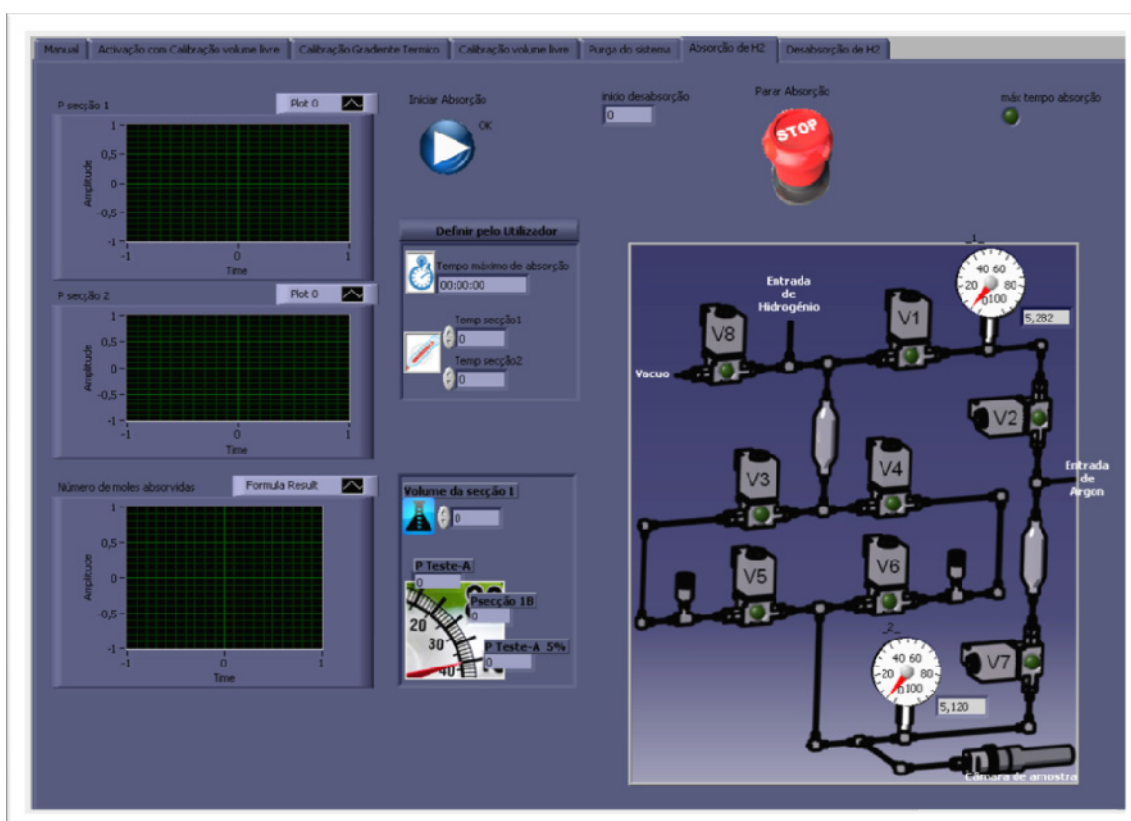


Figura 67: Página de Layout do procedimento Absorção de hidrogénio.

3.5.1.2.6. Desabsorção de hidrogénio

O utilizador deve definir um tempo t correspondente ao tempo máximo no qual a amostra se encontra a desabsorver hidrogénio, ou seja, após este tempo pode-se concluir que a amostra não possui mais hidrogénio ou a quantidade presente é insignificante.

3.5.1.2.6.1. Histograma

1. Abre válvulas V8 e V1;
2. Espera 3 segundo;
3. Abre válvulas V3 e V5;
4. Espera 2 segundos;
5. Fecha válvulas V3 e V5;
6. No momento em que fecha V3 e V5, regista o valor de pressão em M2 (P_{testeB}), calcula $\Delta P = 0.05P_{testeB}$, fecha válvula V8 e regista o valor de M1 ($P_{secção1D}$).
7. Inicia registo nos gráficos 1 2 e 3 (grava dados e mostra em tempo real)
 - gráfico 1 - y = lê pressão no manómetro M1, x = tempo;
 - gráfico 2 - y = lê pressão no manómetro M2, x = tempo;
 - gráfico 3 - y = nº de moles desabsorvidas, x = tempo;

A concentração é determinada por:

$$\text{Nº de moles desabsorvidas} = \frac{P_{secção1D} V_{secção1}}{RT_{secção1}}$$

[Na primeira iteração considerar que $P_{secção1D}$ igual ao do ponto 6. A segunda e restantes iteração é utilizado o valor de pressão em M1 ($P_{secção1D}$) do ponto 9.]

8. [A pressão na secção 2 encontra-se a aumentar uma vez que hidrogénio está a ser libertado pelo material]. Assim que o manómetro M2 registre a pressão $PM2_1 = P_{testeB} + \Delta P$ abre as válvulas V3 e V5

9. [A pressão na secção 2 (M2) diminui rapidamente]. Assim que o manómetro M2 registre a pressão $PM2_2 = P_{testeB} - \Delta P$ fecha as válvulas V3 e V5 e regista o valor de pressão em M1 ($P_{secção1D}$) a utilizar no cálculo do nº de moles, no ponto 7. [a pressão na secção 2 (M2) volta a aumentar devido a libertação de hidrogénio por parte do material]
10. Verificar se o tempo t entre $PM2_1$ e $PM2_2$ é inferior ao previamente estabelecido pelo utilizador.
 - . Deverá existir um botão de paragem, no caso de o tempo colocado no início se verifique demasiadamente alongado. Esta paragem não deve estragar o estudo, pelo que deve fechar todas as válvulas saltar para o procedimento final – ponto 12.
11. Executa os passos de 7 a 10 até t igualar o definido inicialmente pelo utilizador (os dados estão continuamente a ser gravados e os valores continuamente mostrados nos gráficos em tempo real);
12. MENSAGEM - Estudo de Desabsorção de hidrogénio terminada com sucesso.

3.5.1.2.6.2. Página de Layout para Desabsorção

Os valores utilizados para construir os gráficos em tempo real no Layout são guardados num ficheiro Excel, num directório a definir pelo utilizador, para tratamento futuro.

É representado o esquema representativo do circuito, assim como os valores da pressão nas secções 1 e 2 que permitem a visualização da cinética de desabsorção. O operador é livre de, a qualquer momento, proceder ao cancelamento da desabsorção, sem que os dados sejam perdidos.

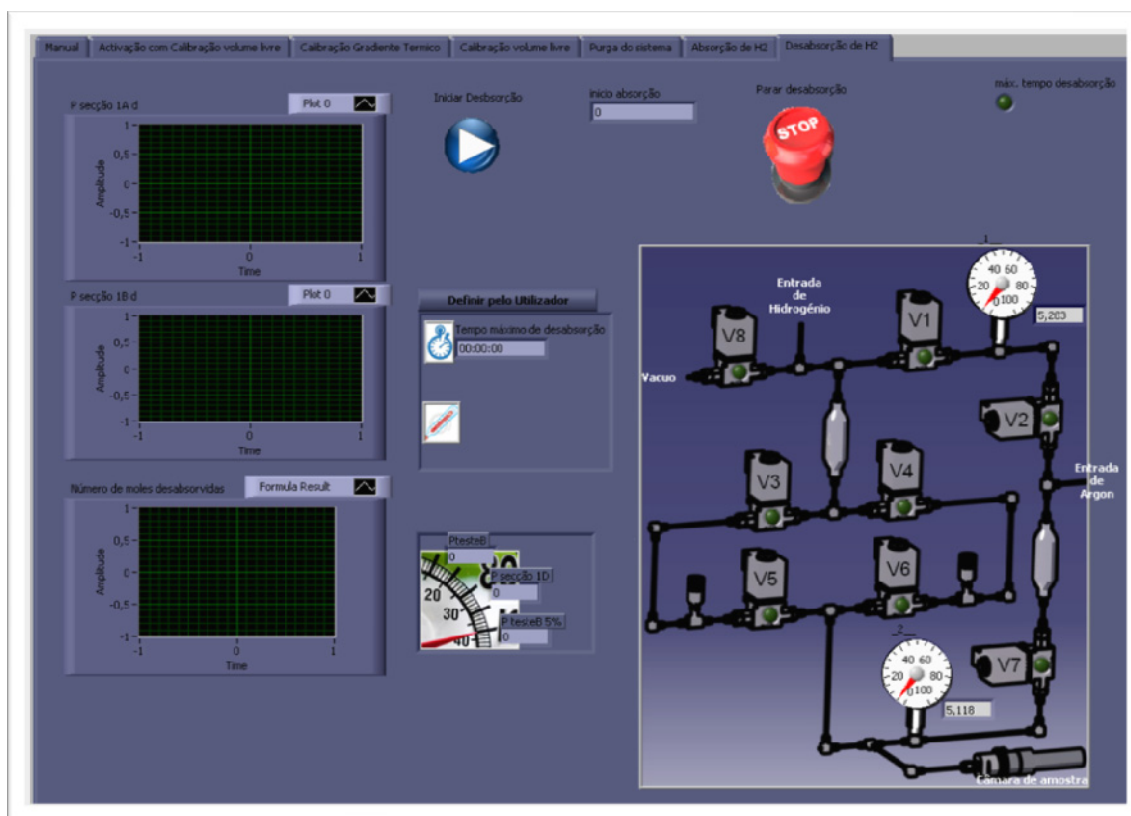


Figura 68: Página de Layout do procedimento desabsorção de hidrogénio.

3.6. Escolha do hidreto metálico comercial para primeiro estudo

As ligas AB_5 , pertencentes ao grupo dos compostos intermetálicos, são muito fáceis de ativar, raramente necessitando de aquecimento. Normalmente, a decrepitação surge logo no primeiro ciclo, reduzindo-se num pó fino com ligeiras propriedades pirotécnicas quando subitamente expostas em contacto com o ar, factor a ter em conta nas condições de segurança no manuseamento da liga.

Tanto a fácil activação como as suas características pirofóbicas desfavorecem a formação de camadas de óxido. O facto de não formar essa camada de óxidos apresenta-se como uma vantagem pelo que invulgarmente toleram pequenas quantidades de O_2 e H_2O no Hidrogénio. Normalmente estas impurezas não afectam directamente a liga AB_5 , mas actuam como reagentes que reduzem a capacidade de absorção de hidrogénio^[41].

As curvas de van't Hoff, características de algumas das ligas do tipo AB_5 , são mostradas na Figura 69. Quase todas operam nas gamas de pressão e temperatura ideais, no entanto a

liga LaNi_5 é a que apresenta um espectro de aplicação superior, pelo que foi a escolhida para validar os resultados do equipamento desenvolvido.

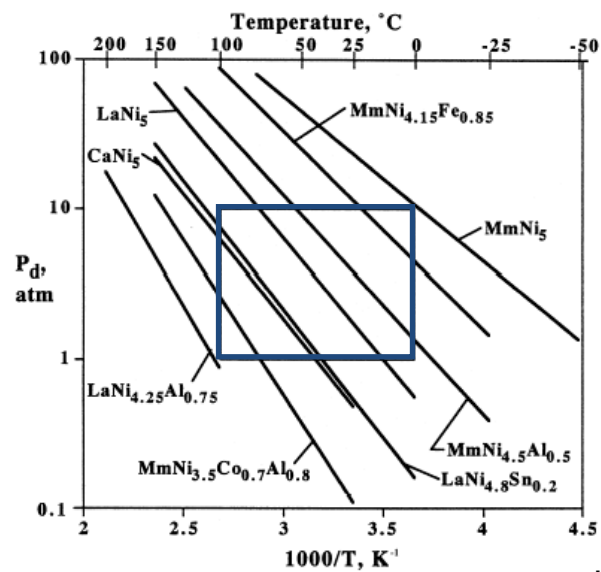


Figura 69: Curvas de van't Hoff para várias ligas AB_5 ^[41].

Infelizmente, a capacidade máxima de hidrogénio das ligas deste grupo AB_5 é relativamente baixa, rondando apenas os 1.9wt% ^[41].

Capítulo 4

Neste capítulo pretendem-se apresentar os resultados e considerações tidas no arranque do equipamento. A curva PCI da liga LaNi_5 experimentalmente determinada foi comparada qualitativamente com a respectiva curva característica. Apresentam-se os resultados da activação do material e os estudos da calibração do gradiente térmico.

4. Resultados obtidos

Com o objectivo final de efectuar o arranque do equipamento desenvolvido, foram executados testes preliminares utilizando a liga comercial LaNi_5 comercializada pela empresa Búlgara, LabTech®.

4.1 Arranque do equipamento com estudo de absorção de hidrogénio pela liga LaNi_5

Fazendo uso do protocolo implementado na aplicação informática desenvolvida efectuou-se a activação do material de forma a garantir que a liga se encontra na sua capacidade máxima de absorção de hidrogénio.

A curva PCI correspondente à absorção de hidrogénio pela liga LaNi_5 à temperatura de 20°C obtida do conjunto de testes de cinética estudados no equipamento será comparada com a curva PCI característica do material, Figura 70.

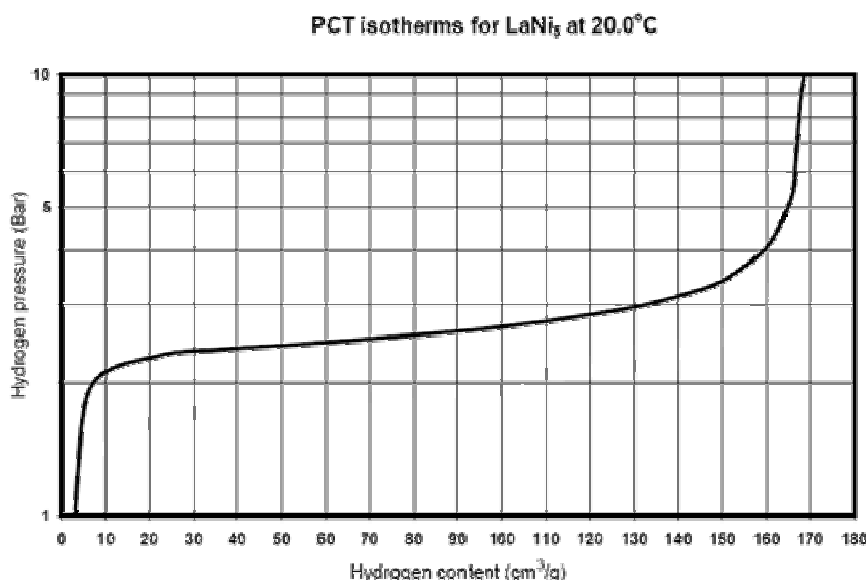


Figura 70: Curva PCI característica do LaNi_5 à temperatura de 20°C.

Labtech Ltd
Oct.2008

Com o material activo, decorreram os estudos da cinética de absorção de hidrogénio pela liga LaNi_5 para a temperatura ambiente isotérmica de 20°C e na gama de pressão dos 0 aos 10 bar

4.1.1. Cinética de absorção

A cinética de absorção efectiva-se pela introdução de uma quantidade conhecida de hidrogénio no material em estudo.

Durante a cinética de absorção, a pressão da secção 2 varia entre a pressão de teste (P_{teste}) e um $\Delta P = 5\% \times P_{\text{teste}}$, como pode ser visto pelo gráfico da Figura 71. O seu aumento até $P_{\text{teste}} + \Delta P$ fica a cargo da secção 1, que se encontra a uma pressão superior. Com o material a absorver hidrogénio, a pressão na secção 2 decai até ser atingido o valor $P_{\text{teste}} - \Delta P$. Assim que seja estabelecido, a secção 1 é encarregue de introduzir uma quantidade conhecida de hidrogénio até a pressão $P_{\text{teste}} + \Delta P$ ser novamente atingida, e assim sucessivamente.

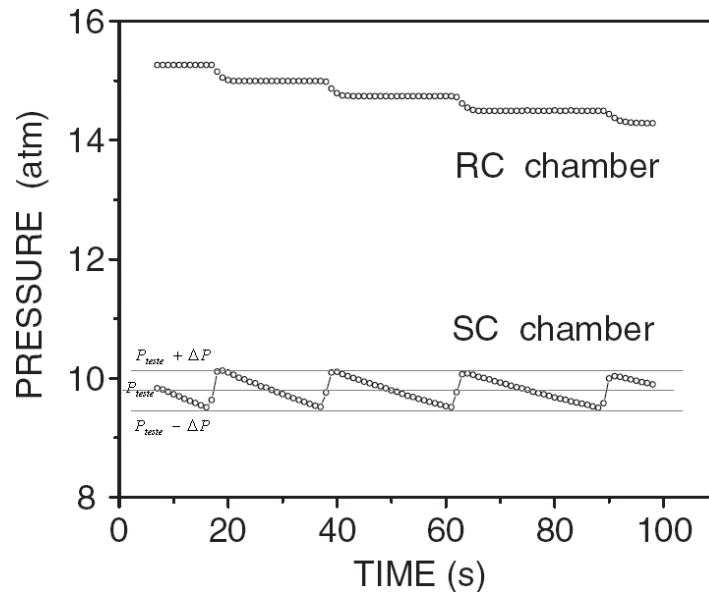


Figura 71: Cinética de Absorção, com “RC chamber” correspondente à Secção 1 e “SC chamber” correspondente à Secção 2^[57].

Os primeiros resultados obtidos, fazendo uso do equipamento concebido, surgiram na forma da Figura 72.

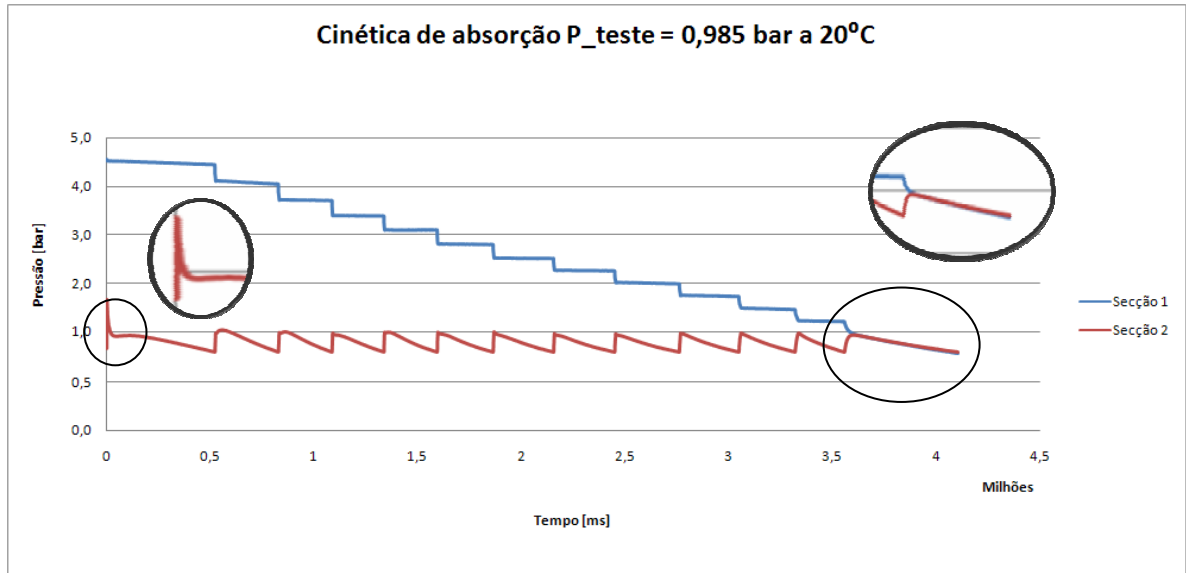


Figura 72: Comportamento dos valores de pressão das secções 1 e 2 durante o estudo da cinética de absorção à pressão de teste de 0,985 bar e à temperatura de 20°C, com detalhe dos dois grandes problemas enfrentados.

Mediante os resultados obtidos nesta fase, o estudo da cinética viu-se comprometido por dois factores;

- pelo facto de existir um pico inicial de pressão na secção 2, que se torna crítico para pressões de estudo mais baixas;
- pelo facto de a pressão da secção 1 igualar a pressão da secção 2, muito antes de o material atingir o seu ponto de saturação, nunca se atingindo o estado de equilíbrio pretendido;

O pico de pressão ocorre pelo facto de a pressão na secção 4 ser muito superior à pressão da secção 2. Efectivamente, aquando da abertura da válvula V4 (Figura 73), a pressão da secção 1 e secção 4 são iguais.

Iniciando-se o estudo da cinética com a abertura da válvula V6, ocorre uma expansão com aumento brusco da pressão na secção 2, pelo que o tempo de resposta dos manómetros não se mostra suficiente para detectar a variação de pressão ΔP exacta.

Para pressões de estudo inferiores, a cinética de absorção tende a ser constituída por um menor número de ciclos. Nestes casos, a existência de um pico de pressão demonstra-se crítica, pelo que o material poderá não ser capaz de absorver toda a quantidade de hidrogénio introduzida inadvertidamente na secção 1, impossibilitando a quantificação total de hidrogénio absorvido.

Com vista à resolução deste problema, foi efectuada uma alteração a nível do software possibilitando que os estudos de absorção se iniciem com uma expansão conjunta da secção 3 e secção 4 para a secção 2. Assim, a pressão na secção 4 vê-se reduzida para o mesmo valor da secção 2, evitando o pico inicial de pressão aquando do início do estudo da cinética (com abertura da válvula V6), como indicado na Figura 73.

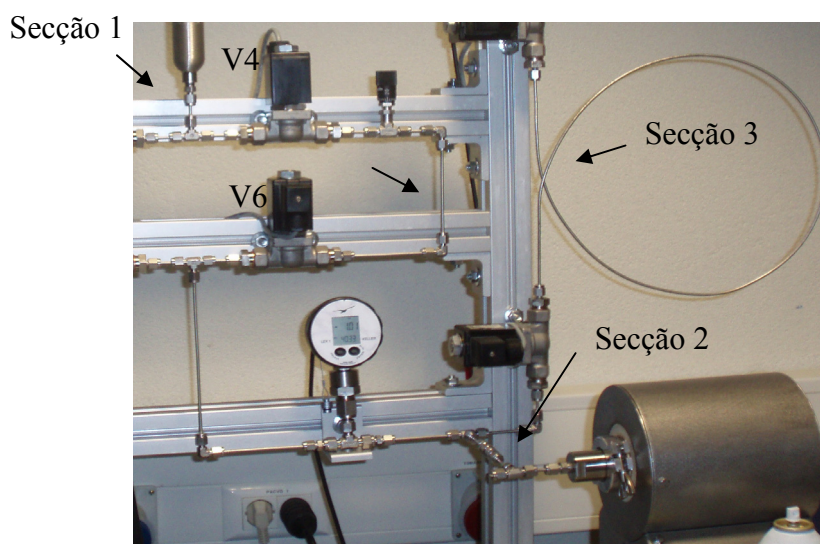


Figura 73: Solução para eliminação do pico de pressão inicial da secção 1.

Relativamente ao segundo factor problemático na Figura 72, verifica-se que atingindo-se um certo número de ciclos, nos quais o material se encontra ainda a absorver hidrogénio, a pressão de ambas as secções 1 e 2 iguala-se, comprometendo a continuidade do estudo da cinética. Quando a secção 2 tenta estabelecer o patamar $P_{teste} + \Delta P$, a secção 1 não tem mais hidrogénio disponível de forma a fornecer ΔP , pelo que as válvulas V4 e V6 continuavam abertas esperando que tal condição fosse atingida. Como o material se encontrava em plena absorção, a pressão de ambas as secções começava a decrescer, como foi verificado no gráfico obtido, na Figura 72.

Foi então implementada uma solução que visa aumentar a diferença de pressão, durante os testes, entre a secção 1 e 2. A solução inicialmente projectada foi então submetida a alterações de forma a solucionar o problema enfrentado, como pode ser acompanhado pela observação da Figura 74 e Figura 75.

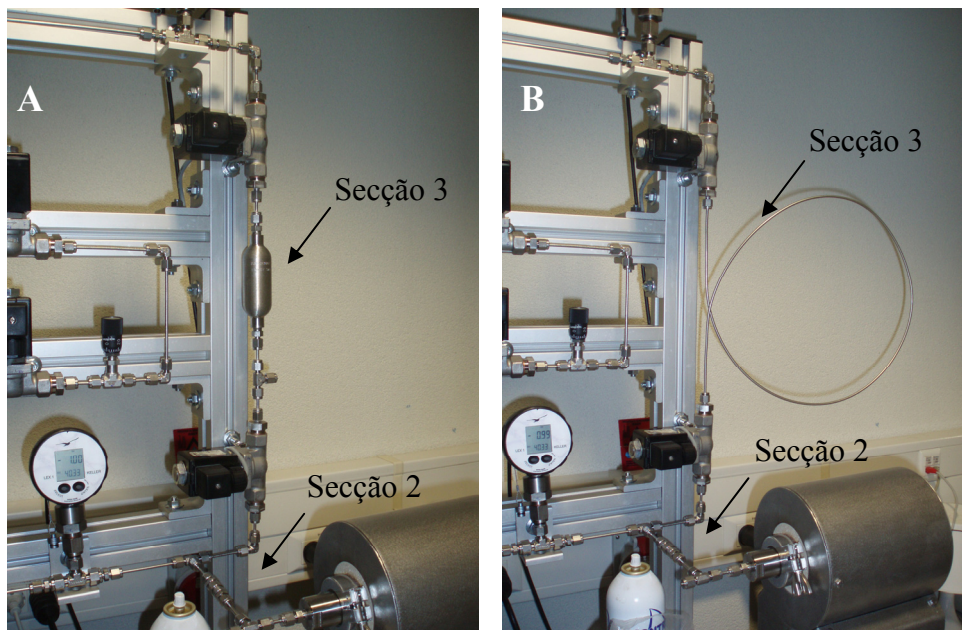


Figura 74: Diminuição da secção 3 para resolução de problema relacionado com falta de pressão na secção 1. a)-Solução em projecto; b)- Solução final.

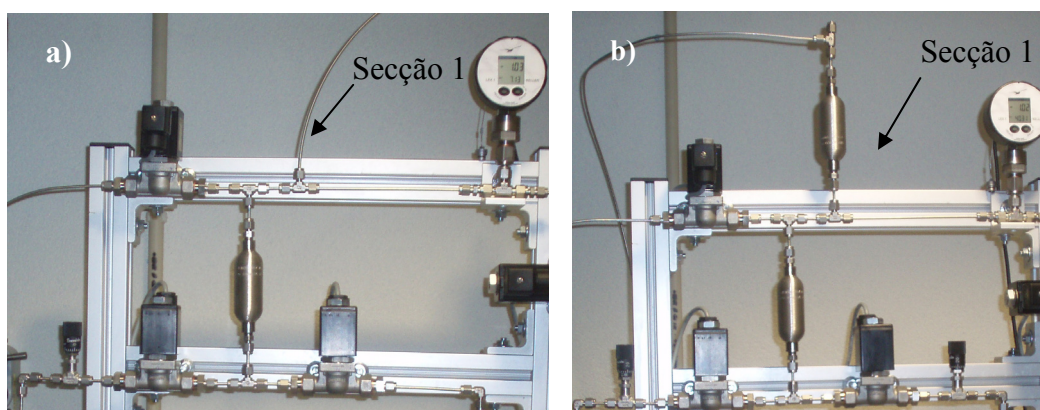


Figura 75: Aumento da secção 1 para resolução de problema relacionado com a falta de pressão na secção 1 a)-Solução em projecto; b)- Solução final.

A pressão da secção 2 é dada por uma expansão do gás existente na secção 3 (e também da secção 4, pela alteração anterior). Com a redução do volume da secção 3 consegue-se um maior diferencial de pressão entre a secção 1 e a secção 2, aumentando-se o número de ciclos.

O aumento do volume da secção 1 leva a que coexista uma quantidade de hidrogénio superior passível de ser fornecida. Assim sendo, fez-se uso do reservatório retirado da secção 3 para aumentar o volume da secção 1, como na Figura 75.

Desconhecendo-se o material, torna-se impossível prever o número de ciclos que serão necessários para estudar a sua cinética, pelo que apenas o estudo prático os permitirá quantificar.

Para valores de pressão de estudo relativamente baixos, até cerca de dois bar, o problema foi resolvido e os resultados do estudo da cinética apresentam-se da forma da Figura 76.

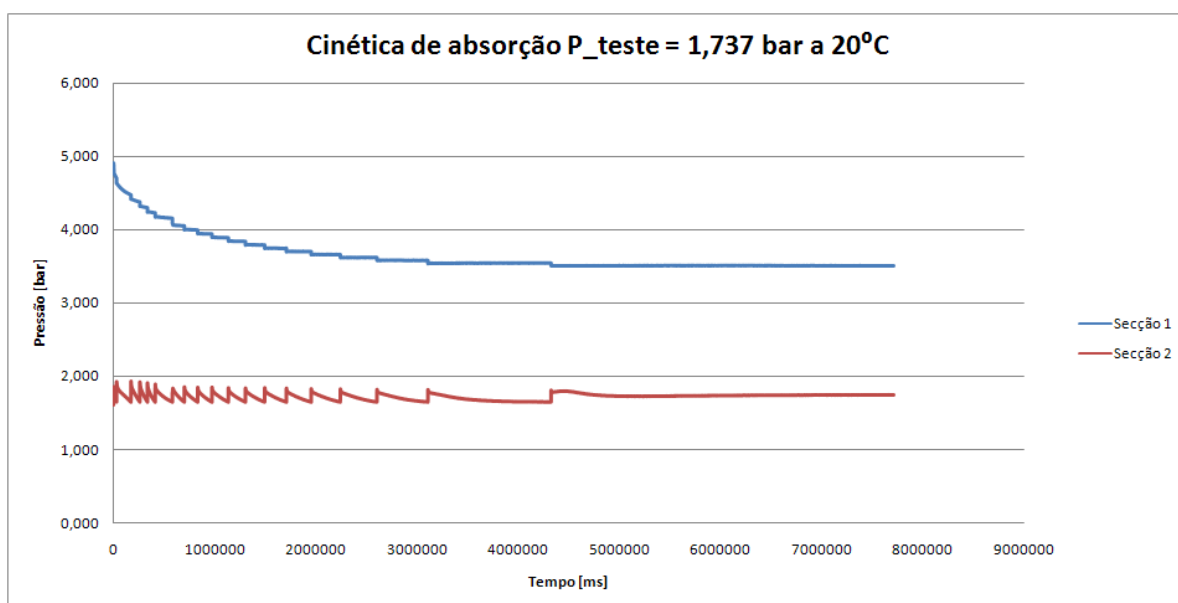


Figura 76: Variações de pressão das secções 1 e 2 ao longo do estudo da cinética efectuada à pressão de 1,737 bar e à temperatura de 20°C .

A pressão da secção 1 diminui por patamares correspondentes ao fornecimento de hidrogénio necessário para garantir que o estudo da cinética na secção 2 se efective entre valores de pressão $P_{\text{teste}} - \Delta P$ e $P_{\text{teste}} + \Delta P$. O estudo é efectuado até ser atingido um

estado em que o material se encontra saturado, pelo que a pressão na secção 2 deixa de diminuir, sinal que o material não consegue absorver mais hidrogénio. Neste momento é atingido o estado de equilíbrio de saturação do hidreto.

Para pressões de estudo superiores, o aumento de volume da secção 1 introduzido anteriormente deixou de resolver o problema, devido à necessidade de serem efectuados mais ciclos, pelo que a pressão da secção 1 iguala de novo a pressão da secção 2. Na impossibilidade de proceder a um aumento de volume da secção 1 bastante superior, por falta de recursos, foi tomado um novo procedimento com vista a conseguir efectuar os estudos para tais gamas de pressão, provisoriamente. A resolução definitiva deste problema passará sempre pelo acoplamento de um volume superior na secção 1.

Durante o estudo da cinética, ao verificar que as pressões das secções 1 e 2 estavam prestes a igualar-se com o material em plena absorção, procedeu-se à introdução de hidrogénio extra na secção 1. Assim, a pressão da secção 1 aumenta de novo para valores de pressão díspares dos da secção 2, possibilitando a continuidade dos estudos até saturação do material. O resultado afecto ao procedimento descrito é apresentado na Figura 77.

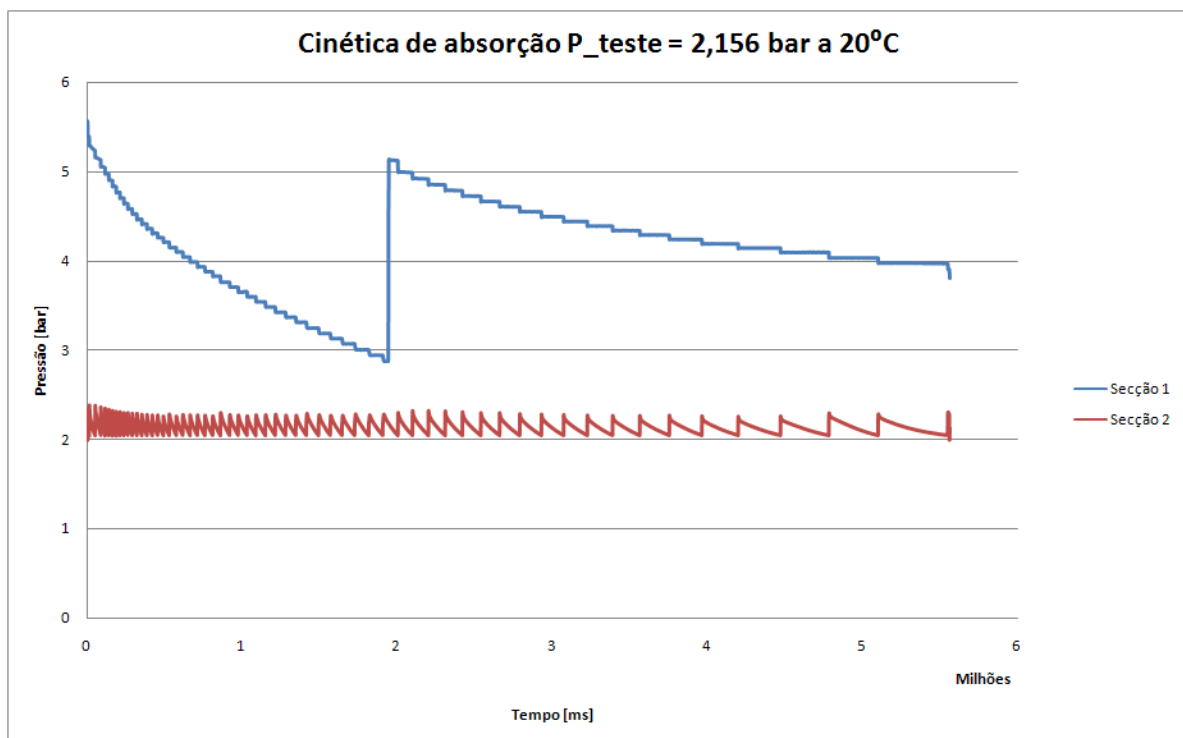


Figura 77: Resultado no estudo da cinética incutidos pelo procedimento de introdução de nova pressão na secção 1

A introdução de hidrogénio terá de ser cuidada, pelo que poderá apenas ser efectuada quando a secção 1 se encontra isolada da secção 2, ou seja, durante o patamar de $P_{teste} - \Delta P$ até $P_{teste} + \Delta P$, a fim de se evitarem perturbações impossíveis de quantificar.

Para o tratamento de resultados, o hidrogénio absorvido pelo material corresponde ao decréscimo dos dois patamares de pressão da secção 1.

Com os problemas inerentes ao arranque do equipamento resolvidos, procedeu-se ao estudo da cinética de absorção de hidrogénio pelo LaNi_5 à temperatura de 20°C que contempla a execução de testes para pressões na gama de pressão entre 0 e 10 bar, presentes na Tabela 5.

Foram efectuados dois testes para cada valor de pressão de forma a tornar possível a quantificação da precisão do equipamento.

Tabela 5: Valores para os quais foi estudada a cinética de absorção

Teste 1		Teste 2		Média	
Pressão [bar]	Concentração H2 [cm3/g]	Pressão [bar]	Concentração H2 [cm3/g]	Pressão [bar]	Concentração H2 [cm3/g]
1,393	4,94	1,193	7,74	1,293	6,34
1,422	5,42	1,402	8,6	1,412	7,01
1,866	8,6	1,846	10,6	1,856	9,6
2,265	13,92	2,285	16,52	2,275	15,22
2,727	29,03	2,747	32,43	2,737	30,73
3,156	81,98	2,956	83,36	3,056	82,67
3,167	122,16	3,567	124,16	3,367	123,16
4,121	159,9	3,921	157,9	4,021	158,9
4,476	159,59	4,276	161,59	4,376	160,59
4,981	161,76	4,781	165,76	4,881	163,76
9,805	168,05	170,05	10,005	169,05	9,905

O estudo da cinética fornece, para cada valor de pressão, a quantidade máxima de hidrogénio absorvida pelo material. Por não existir a interferência de um gradiente térmico, uma vez que os testes foram efectuados para a pressão ambiente (20°C), a quantidade é calculada unicamente através do decréscimo de pressão verificado na secção 1. A

quantidade de hidrogénio daí resultante fornece a que foi efectivamente absorvida pelo material. Assim, conhecendo-se o volume da secção 1 (V_{sec1}), a sua temperatura (T_{sec1}), a constante dos gases ideais (R) e o decréscimo de pressão verificada ($P_{\text{sec1_inicial}} - P_{\text{sec1_final}}$) torna-se possível determinar a quantidade de hidrogénio armazenada, pela relação da Equação 18.

$$\text{Equação 18} \quad n_{\text{Hidrogénio Absorvido}} = \frac{(P_{\text{sec1_inicial}} - P_{\text{sec1_final}}) \times V_{\text{sec1}}}{RT_{\text{sec1}}}$$

Conhecendo o número de moles de hidrogénio absorvidos pelo material, basta, fazendo uso das propriedades termodinâmicas do hidrogénio, determinar a concentração de hidrogénio presente na massa de material colocado na câmara de amostra.

Considerando a Equação 19 e conhecendo a massa molar do hidrogénio ($M_{\text{Hidrogénio}}$), facilmente se determina a massa de hidrogénio absorvida pelo material.

$$\text{Equação 19} \quad m_{\text{Hidrogénio}} = n_{\text{Hidrogénio Absorvido}} \times M_{\text{Hidrogénio}}$$

Assim, a concentração de hidrogénio presente no material em termos de percentagem de massa poderá ser calculada bastando, para isso, efectuar o quociente entre ambas as massas, como na Equação 20.

$$\text{Equação 20} \quad \%wtH_2 = \frac{m_{\text{Hidrogénio}}}{m_{\text{LaNi}_5}} \times 100$$

Uma vez que a quantificação da concentração de hidrogénio armazenado pelo material na PCI fornecida se encontra em [$\text{cm}^3 H_2 / \text{g LaNi}_5$], para que os valores possam ser comparados, torna-se necessário converte-los para a mesma unidade. Logo, sabendo-se a densidade do hidrogénio ($\rho_{\text{Hidrogénio}}$) e através da Equação 21 facilmente se determina o volume correspondente ao hidrogénio armazenado ($V_{\text{Hidrogénio}}$).

$$\text{Equação 21} \quad V_{\text{Hidrogénio}} = \frac{m_{\text{Hidrogénio}}}{\rho_{\text{Hidrogénio}}}$$

4.1.2. Curva PCI de absorção

Efectuada a cinética de absorção à temperatura constante de 20°C segue-se a transformação dos resultados para uma curva PCT à temperatura isotérmica de 20°C.

Os resultados obtidos foram então traduzidos em PCI's e são apresentados na Figura 78 com a respectiva banda de erro descritiva da precisão do equipamento nas medições efectuadas.

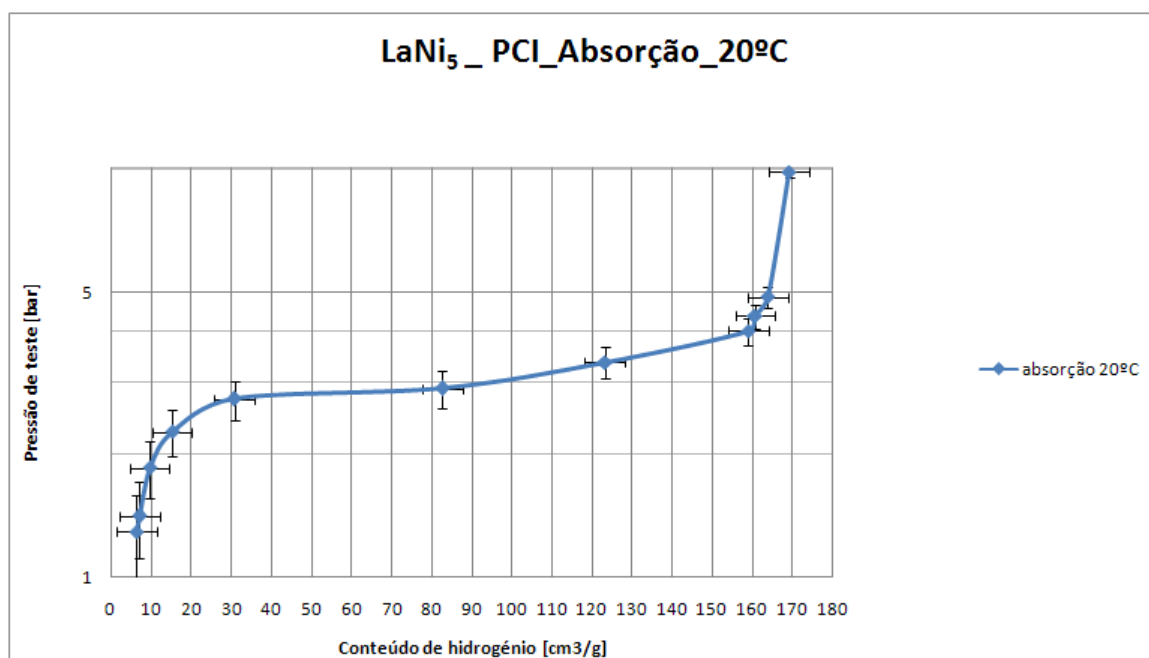


Figura 78: PCI de absorção a 20°C, obtida no equipamento concebido.

A curva obtida permite uma percepção imediata da gama de operação do material estudado para a temperatura de estudo isotérmica.

Procedeu-se à comparação da curva obtida com a curva característica do material para as mesmas condições operatórias, Figura 79.

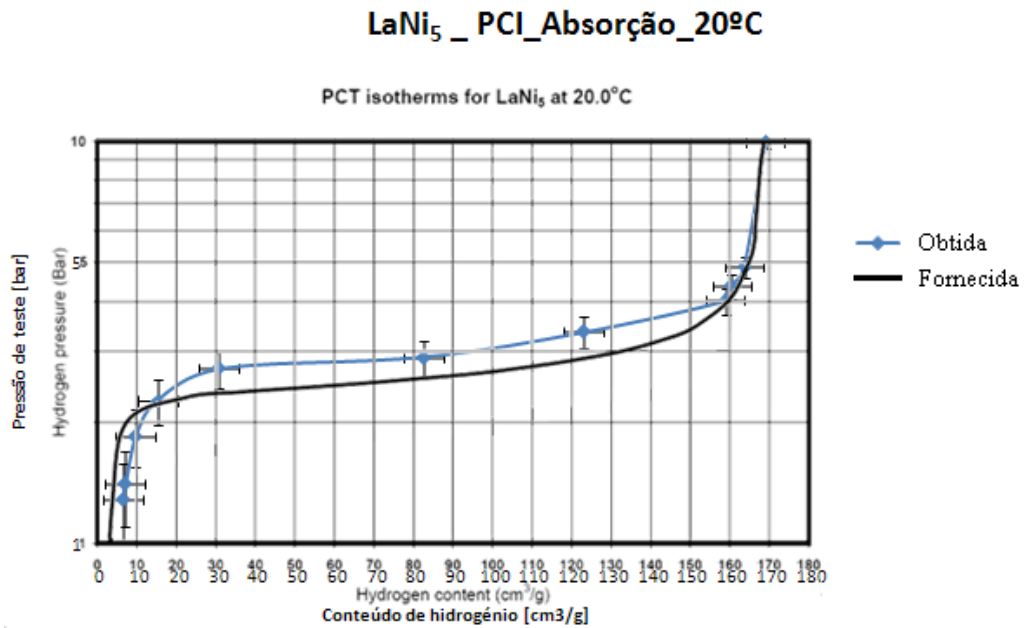


Figura 79: Comparação qualitativa da curva PCI obtida e da curva PCI fornecida com o material.

A comparação qualitativa permite afirmar que os resultados obtidos estão em conformidade com os valores facultados pelo fornecedor do material. Os desvios da quantificação estão dentro da gama de erro dada pela precisão dos instrumentos de medição seleccionados para a concepção do equipamento. Assim sendo, da avaliação qualitativa resulta uma boa aproximação dos resultados obtidos para com os esperados.

4.2. Activação / Decrepitação

A activação do material foi efectuada de forma a garantir que a amostra, ao ser sujeita a estudos, se encontre no estado máximo de capacidade de absorção de hidrogénio. A activação dá-se com decrepitação e consequente diminuição da dimensão média das partículas, factor que aumenta a capacidade de absorção^[58].

Por razões de segurança, a liga metálica LaNi₅ foi fornecida no seu estado bruto, Figura 80. Quando activa, a liga apresenta características pirotécnicas, tornando-se bastante reactiva quando em contacto com o ar. Apesar de pouca quantidade (cerca de 1 Kg), a sua activação

na sede da empresa fornecedora implicaria riscos de explosão no seu transporte até Portugal, pelo que a activação ficou a nosso cargo.



Figura 80: LaNi₅ no estado bruto

O procedimento “Activação / Decrepitação” implementado na aplicação LabView[®] foi posto em prática para activar o material, de forma a proceder-se ao estudo da cinética de absorção. O procedimento activação ocorre com o mínimo de três ciclos de activação / decrepitação do material, cada um subdividido em 3 estágios:

1. uma hora em vácuo à temperatura de 100°C;
2. uma hora em hidrogénio à pressão de 35bar e à temperatura de 100°C;
3. arrefecimento até à temperatura ambiente com hidrogénio à pressão de 35bar.

Com os testes de cinética finalizados o material foi retirado da câmara de amostra e o seu aspecto foi comparado, Figura 81.

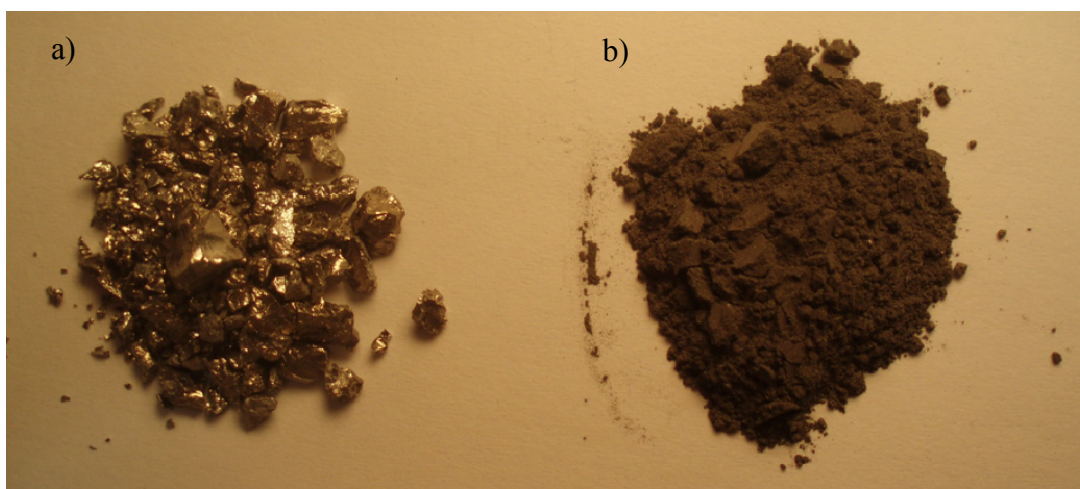


Figura 81: Dimensão das partículas da liga LaNi₅
a) anterior à activação; b) posterior à activação (estado no final dos estudos)

È notória a redução drástica da dimensão das partículas do material quando activo. Só efectivando a sua activação é que os estudos da cinética de absorção e desabsorção tem sentido.

O tamanho das partículas foi quantificado através de microscopia óptica, Figura 82. Os resultados obtidos indicam uma dimensão média das partículas que ronda os $37\pm 5\mu\text{m}$, pelo que se insere na gama entre 20 e 70 μm , referido junto da curva característica.

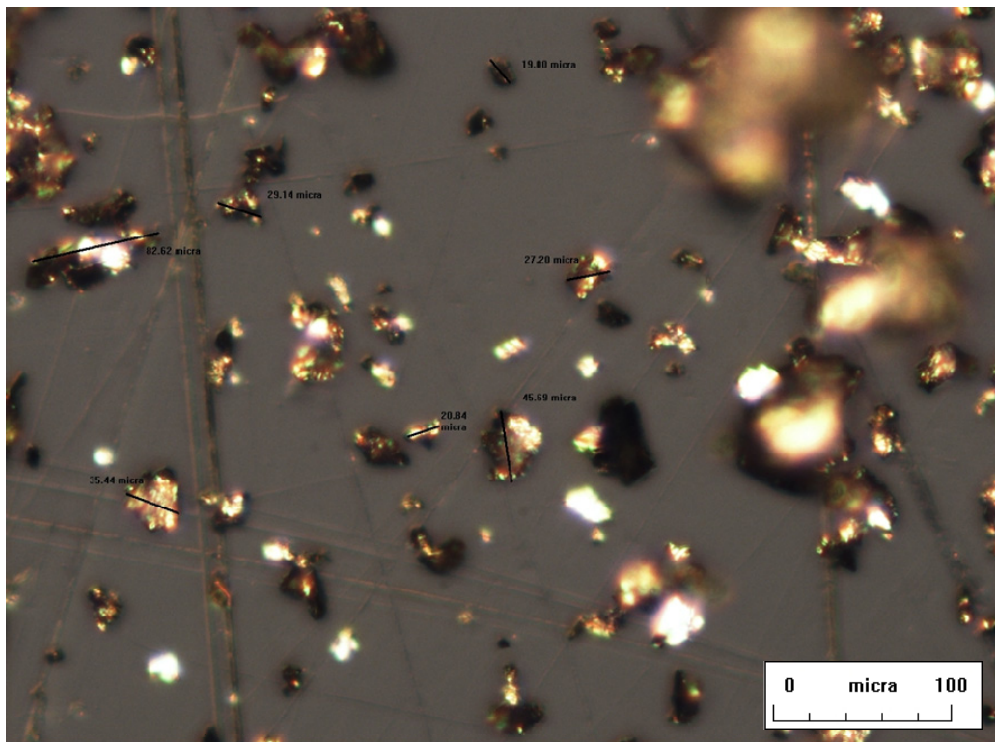


Figura 82: Dimensão média do material estudado.

4.3. Verificação da influência do gradiente térmico

Foi verificada a existência de um gradiente térmico entre a câmara de amostra e o ponto de picagem de medição de pressão (Figura 83) quando testes são efectuados a temperaturas diferentes da ambiente.

A verificação da sua influência foi efectuada pela determinação do número de moles correcto presente na câmara de amostra.

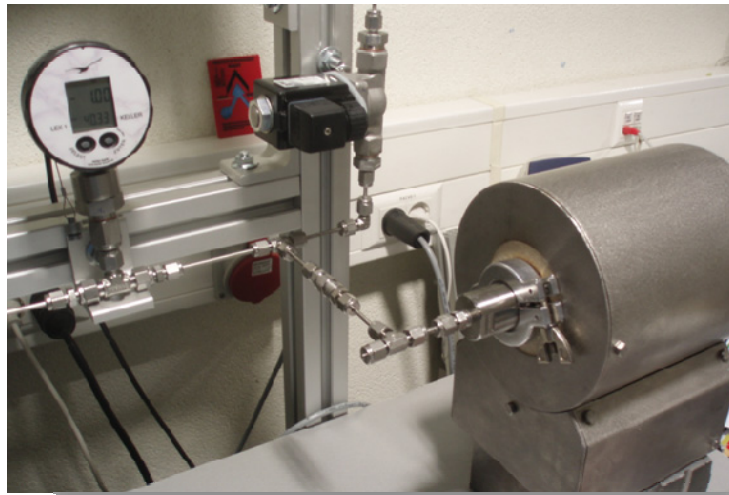


Figura 83: Distância entre forno e manómetro de pressão (secção 2), implicando um gradiente termico desconhecido.

Uma vez que a pressão é medida à temperatura ambiente, a temperatura do forno não pode ser utilizada para calcular o correcto número de moles presentes na secção 1. Assim, para a pressão medida à temperatura do forno terá de existir uma relação com a que seria medida à temperatura ambiente (manómetro). Esta relação é obtida através da calibração do gradiente térmico implementada na aplicação desenvolvida.

O procedimento implica estudar o comportamento de cada valor de pressão lida no manómetro à temperatura ambiente, com a subida até à temperatura de teste.

1. Verificam-se as condições iniciais:

- temperatura ambiente ($T_{Ambiente}$);
- pressão ($P_{Ambiente}$);
- volume livre da câmara de amostra (V_{Livre}).

2. Sabendo-se que o volume livre (V_{Livre}) se mantém constante, verificam-se as condições finais, depois de se elevar o forno até à temperatura de teste:

- temperatura do forno (T_{Forno})
- pressão dada pelo aumento da Temperatura (P_{Forno})

3. Encontramo-nos em condições de determinar o:

- número de moles correcto = $\frac{P_{Ambiente} V_{Livre}}{RT_{Ambiente}}$
- número de moles errado = $\frac{P_{Forno} V_{Livre}}{RT_{Forno}}$]

4. Ao número de moles correcto é associado o valor de pressão dado pelo aumento da Temperatura (P_{Forno}), efectivando-se a calibração do gradiente térmico.
5. O procedimento é repetido para várias pressões, permitindo interpolar uma recta que fornece uma aproximação do correcto número de moles livres na câmara de amostra para toda a gama de pressão, como pode ser visto nos gráficos da Figura 84, Figura 85 e Figura 86.

Foi então verificada a influência do gradiente térmico para um volume livre constante e para três valores de temperatura (40°C, 60°C, 200°C). Os resultados calibrados foram comparados com os que erradamente seriam considerados caso não se efectuasse a calibração.

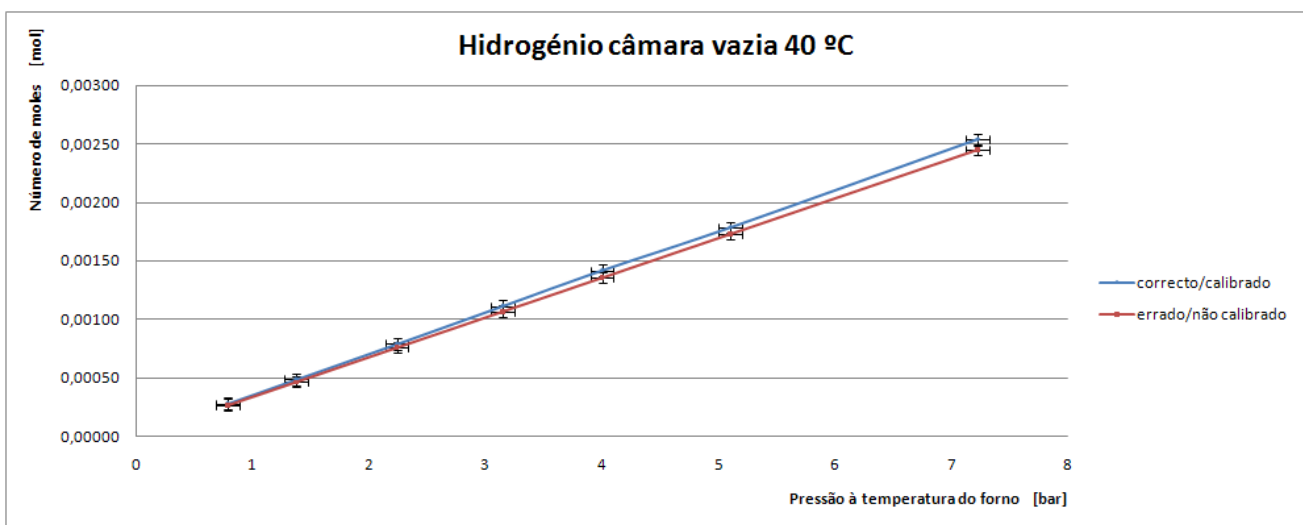


Figura 84: Número de moles correcto e número de moles errado de hidrogénio presentes na câmara de amostra vazia a 40°C

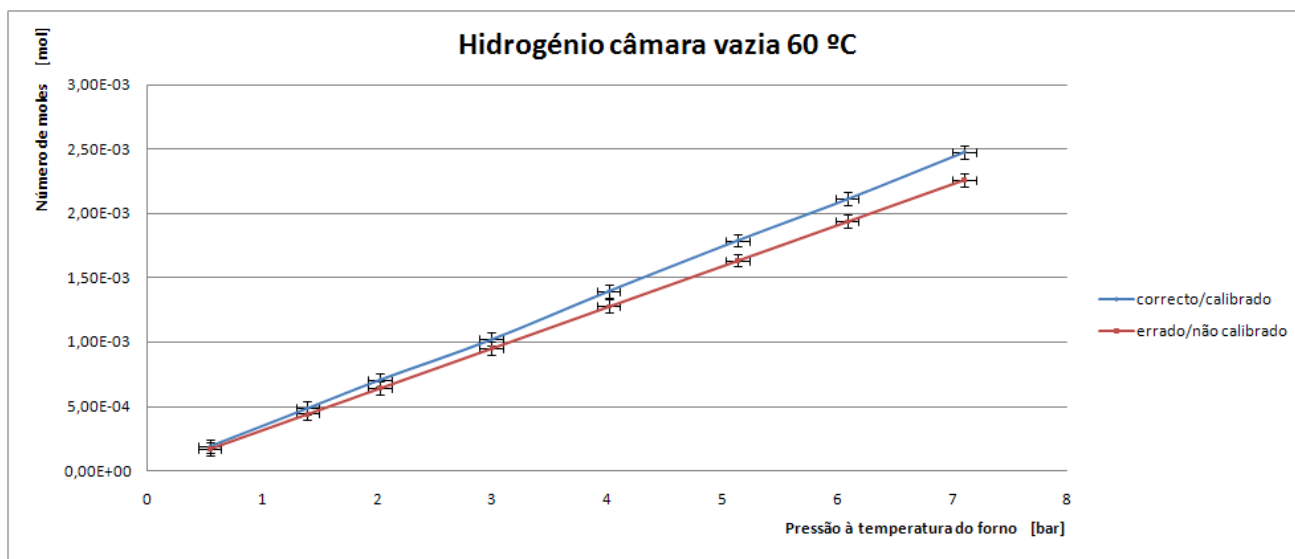


Figura 85: Número de moles correcto e número de moles errado de hidrogénio presentes na câmara de amostra vazia a 60°C

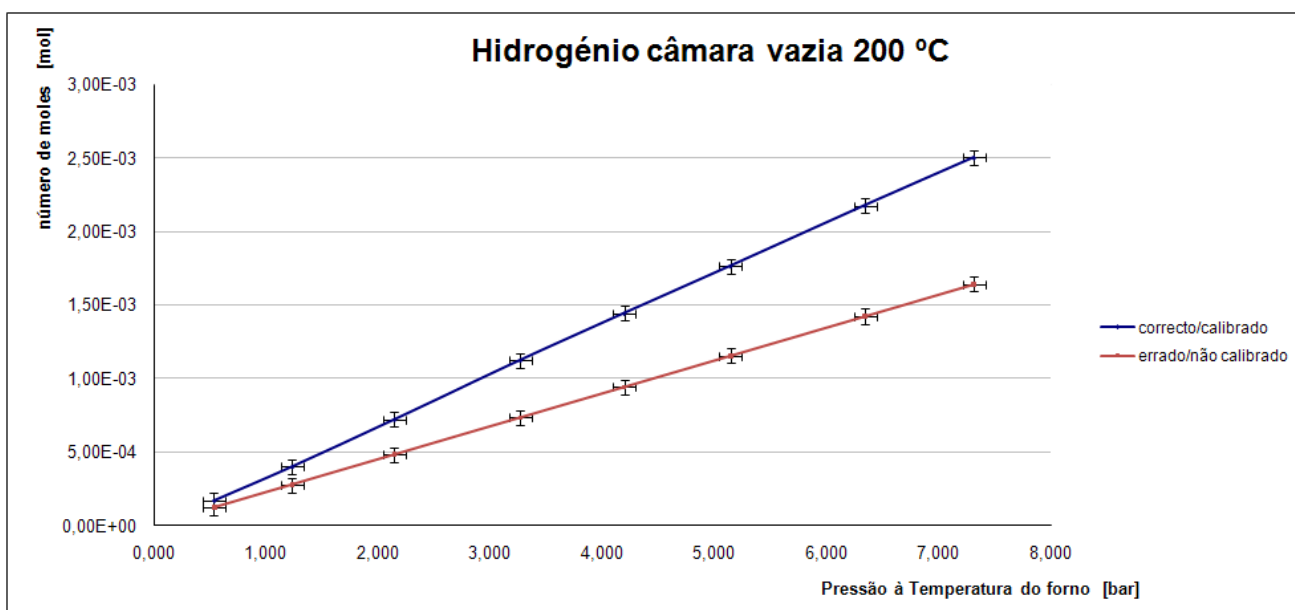


Figura 86: Número de moles correcto e número de moles errado de hidrogénio presentes na câmara de amostra vazia a 200°C

A calibração resulta na consideração de um superior número de moles para o mesmo valor de pressão. O aumento da temperatura traduz-se num aumento da diferença entre a curva calibrada e não calibrada.



A utilização de hidrogénio só é válida para as gamas de pressão e temperatura que não afectam a sua idealidade.

4.4. Esforço económico inerente à concepção do equipamento

O equipamento desenvolvido implicou a aquisição de acessórios/equipamentos base. É apresentado um resumo geral das quantias envolvidas na sua aquisição.



Figura 87: Equipamento desenvolvido

Equipamento	Foto	Custo S/Iva [€]
Manómetros		1400
Cabos com conversor rs485-USB		200

Válvulas		1700
Forno c/ controlador PID		1600
Quadro eléctrico para controlo de válvulas		1510
Feedings Inox, cilindros, tubagem, válvula redutora de caudal, vácuo..		700
Maquinagem câmara de reacção		400
Perfil alumínio para montar mesa/suporte		800
Material LaNi5 com curvas características		650
TOTAL		8960 €
TOTAL C/ IVA 20%		10752 €

Capítulo 5

Neste Capítulo pretendem-se apresentar as conclusões gerais do trabalho desenvolvido ao longo desta tese de mestrado.

5. Conclusões

A utilização de hidrogénio como vector energético enfrenta uma panóplia de entraves pelo que, no caso de ser viável, a sua integração no sector energético será apenas a médio-longo prazo. Uma das vantagens da sua utilização passaria pela capacidade de produção a partir de um vasto leque de recursos energéticos e matérias-primas, o que permitiria que cada país ou região utilizasse os que mais se adequem à sua realidade, pelo que o melhor método de produção de hidrogénio dependeria da disponibilidade de matéria-prima de cada país, da quantidade que se pretenderia produzir e do seu grau de pureza.

No que diz respeito às formas de armazenamento disponíveis, a utilização de ligas metálicas apresenta-se como uma solução real, em constante desenvolvimento, pelo que surge a necessidade de coexistirem equipamentos capazes de validar os seus níveis de desempenho. Existem duas metodologias base que são capazes de o fazer. Uma volumétrica e outra gravimétrica

A metodologia volumétrica adoptada para a base do equipamento permitiu a construção de um equipamento com uma excelente relação de qualidade preço.

O LaNi_5 foi o eleito para efectuar o arranque do equipamento por, apesar de apresentar reduzidas densidades de armazenamento de hidrogénio, operar idealmente na gama de temperatura entre os 0 e 100°C e pressão entre 1 e 10 bar.

A activação do material revelou-se um parâmetro de primordial importância. A activação ocorre com decrepitação e consequente quebra das partículas e das superfícies de óxidos, possibilitando o pleno armazenamento de hidrogénio por parte do material. No caso do procedimento *activação* não ser efectuado, os primeiros ciclos de absorção/desabsorção

teriam de ser desprezados até ser atingido o estado activo. Efectuando três ciclos de activação, o material activa-se refinando-se a um pó com dimensão média de 37 μm .

Foi mostrado o impacto do gradiente térmico. A sua influência directa no estudo da cinética a temperaturas superiores à ambiente cai fora dos objectivos deste trabalho. Foi, porém, implementado um protocolo que possibilita verificar a dependência da pressão de teste com o correcto número de moles que poderá ser utilizado em futuras calibrações da influência do gradiente térmico e da não idealidade do gás.

O arranque do equipamento revelou-se crítico pelo que surgiram dois grandes problemas. A existência de um pico inicial de pressão na secção 2 e o facto de a pressão da secção 1 igualar a pressão da secção 2, muito antes de o material atingir o seu ponto de saturação, nunca se atingindo o estado de equilíbrio pretendido nos estudos da cinética.

O primeiro problema foi definitivamente resolvido pela implementação de uma alteração a nível da aplicação LabView[®] desenvolvida.

Para o segundo problema foi determinado um procedimento provisório que contempla a introdução de uma nova quantidade de hidrogénio na secção 1. A resolução definitiva deste problema passa pelo aumento do volume da secção 1, o que permitirá aumentar a quantidade de hidrogénio disponível para satisfazer o estudo da cinética.

A quantificação do volume da secção 1 depende do número máximo de ciclos necessários para efectivar o estudo da cinética, pelo que apenas o estudo prático do material poderá fornecer uma ideia do volume necessário (pelo número de ciclos). Assim, o volume da secção 1 deverá ser aumentado para um valor exagerado (ex. 400 cm^3) de modo a garantir o estudo da cinética de todos os materiais.

O trabalho elaborado constitui o primeiro passo para a obtenção de um sistema que permite efectuar estudos de armazenamento de hidrogénio em materiais sólidos. Com a componente mecânica disponível, deverão ser refinados pormenores do processo de forma a minimizar erros nas medições.

Capítulo 6

Este Capítulo tem por intuito apresentar um conjunto de tarefas a realizar futuramente de forma a dar continuidade ao trabalho apresentado nesta tese de mestrado.

6. Trabalhos futuros

- Dever-se-á proceder ao estudo de uma liga padrão com a cinética de absorção e de desabsorção perfeitamente conhecida. Os resultados obtidos no equipamento deverão ser confrontados com os resultados padrão de modo a quantificar a sua exactidão.
- Um maior número de testes, fazendo uso do mesmo material e das mesmas condições deverá ser efectuado de forma a validar a precisão do equipamento.
- Por forma eliminar o problema de falta de pressão na secção 1 dever-se-á, numa primeira fase, adquirir um volume superior (400cm^3), garantindo-se o estudo da cinética para toda a gama de pressão de estudo;
- Dever-se-á proceder ao estudo de materiais com curvas PCI's e Van't Hoff perfeitamente caracterizadas, de forma a validar quantitativamente os desvios do equipamento;
- Com o intuito de tornar o processo completamente automático dever-se-á proceder à aquisição de reguladores de pressão controlados por software que garantam as gamas operacionais entre 0 e 100 bar. Deverão ser efectuadas alterações a nível da aplicação desenvolvida de forma a contemplar a comunicação com o controlador de temperatura do forno tubular.
- Após validação qualitativa dos desvios do equipamento, encontra-se apto para efectuar estudos em novos materiais a devolver, nomeadamente no NRD (Nanotechnology Research Division) fazendo, inclusive, uso de materiais à escala do nanómetro. A aplicabilidade comercial dos novos materiais passa assim a poder ser discutida.

Referências e Bibliografia

- [1] – “Peaking of world oil production, impacts, mitigation, risk management” Robert L. Hirsch, Robert Bezdek, Robert Wendling, Maio 2005, www.cfn.ist.utl.pt/conf_energia/files/21_2_Apresentacao.pdf.
- [2] – “The Hype about Hydrogen”, Joseph J. Romm, *Island Press*, Washinton DC, pag 4.
- [3] – <http://www.edp.pt/EDPI/Internet/PT/Group/Sustainability/ClimaticChange.htm> (01/05/2008).
- [4] – <http://www.confagri.pt/Ambiente/ConvProtocolos/AltClimaticas/protocoloquioto.htm> (01/07/2008).
- [5] – http://www.energiasrenovaveis.com/html/energias/eolica_pt_futuro.asp (09/05/2008).
- [6] – <http://ucdcms.ucdavis.edu/solar2/history.php> (12/05/2008).
- [7] – http://www.energiasrenovaveis.com/html/energias/solar_pt_atualidade.asp (12/05/2008).
- [8] – <http://architecture.about.com/od/saveenerg1/ig/Solar-Homes/Kansas-Project-Solar-House.htm> (02/07/2008)
- [9] – http://site-81.sols.pt/inst_19_08.htm (30/06/2008).
- [10] – “O combustível “Hidrogénio””, Fernando Miguel dos Santos e Fernando António dos Santos, *educação, ciência e tecnologia*, Pag. 253.
- [11] – “O combustível “Hidrogénio””, Fernando Miguel dos Santos e Fernando António dos Santos, *educação, ciência e tecnologia*, Pag.252.
- [12] – “O combustível “Hidrogénio””, Fernando Miguel dos Santos e Fernando António dos Santos, *educação, ciência e tecnologia*, Pag.254.
- [13] – “Introduction to fuel cells and hydrogen technology”, Brian Cook, *Engeneering Science and Education Journal*, December 2002, pag 205
- [14] – “ The current status of fuel cell technology for mobile and stationary applications”, Frank de Bruijn, *Green Chemistry*, 10th February 2005, pag.132.
- [15] – “Células de Combustível”, Fernando António dos Santos, Fernando Miguel dos Santos, *Spectrum*, Pag 148.
- [16] - <http://www.nrel.gov/data/pix/Jpegs/12508.jpg> (02/07/2008).
- [17] - <http://www.rsc.org/chemsoc/> (05/07/2008).
- [18] – “Termodinamica”, Yunus A. Ceugel, Michael A. Boles, MCGraw Hill, Terceira Edição, Pag.209
- [19] - “O combustível “Hidrogénio””, Fernando Miguel dos Santos e Fernando António dos Santos, *educação, ciência e tecnologia*, Pag.261.
- [20] – “Size effects on the hydrogen storage properties of nanostructured metal hydrides: A review” Vincent Bérubé, Gregg Radtke, Mildred Dresselhaus, Gang Chen, *International Journal of Energy Research*, 14 March 2007.
- [21] – “Basic Research needs for the Hydrogen Economy”, Report of the basic energy sciences workshop on hydrogen production, storage and use, Second Printing, February 2004, Pag 34.
- [22] – “A Economia do Hidrogénio”, AREAM Agência Regional da Energia e Ambiente da Região Autónoma da Madeira, Pag. 2.
- [23] – “Basic Research needs for the Hydrogen Economy”, Report of the basic energy sciences workshop on hydrogen production, storage and use, Second Printing, February 2004, Pag iii.
- [24] – “O combustível “Hidrogénio””, Fernando Miguel dos Santos e Fernando António dos Santos, *educação, ciência e tecnologia*, Pag. 255.

- [25] - "A Economia do Hidrogénio", AREAM Agência Regional da Energia e Ambiente da Região Autónoma da Madeira, Pag. 3.
- [26] - "O combustível "Hidrogénio" ", Fernando Miguel dos Santos e Fernando António dos Santos, *educação, ciência e tecnologia*, Pag. 256.
- [27] - "O combustível "Hidrogénio" ", Fernando Miguel dos Santos e Fernando António dos Santos, *educação, ciência e tecnologia*, Pag. 257.
- [28] - "Biohidrogenio: Produção de H₂ utilizando cianobactérias", Paula Tamagnini, Elsa Leitao, Paulo Oliveira.
- [29] - <http://decomposicao.vilabol.uol.com.br/pagina4.htm> (08/07/2008).
- [30] - <http://www.hidroquimica.pt> (22/07/2008).
- [31] - "Energy", Department Of Energy, *Cutler J. Cleveland*, January 28, 2007, in http://www.eoearth.org/article/Hydrogen_storage (22/07/2008).
- [32] - "Hydrogen-Storage materials for mobile applications", Louis Schlapbach, Andreas Züttel, *insight review articles*, Volume 414, 15 November 2001, Pag 354.
- [33] - "Hydrogen Storage", Laura Becker, *Review Article*, released june 2001, in <http://www.csa.com/discoveryguides/hydrogen/overview.php> (04/08/2008).
- [34] - "A panoramic overview of hydrogen storage alloys from a gas reaction point of view", Gary Sandrock, *Jornal of ALLOYS AND COMPOUNDS*, 1999, Pag. 880.
- [35] - "Tecnologias de Micro-Geração e Sistemas Periféricos, Parte II –Tecnologias de Aproveitamento de Calor-, CEEETA - Centro de Estudos em Economia da Energia dos Transportes e do Ambiente, em parceria com POE – Programa Operacional da Energia, Uniao Europeia, Pag.59.
- [36] - "Technical Review and Economic Aspects of Hydrogen Storage Technologies", Tero Hottinen, *Master thesis*, 22.10.2001, Pag 29.
- [37] - "Study of hydrogen diffusion in α - and β -phase hydrides of Mg₂Ni Alloy by Microelectrode Technique", Chuang K., Cui N., Luo J., *J. Electroanalytical Chem.*, Vol. 503, pag 92-98. 2001.
- [38] - "Structure, Catalysis and Atomic Reactions on the nano-scale: a Systematic Approach to Metal Hydrides for Hydrogen Storage", Strom-Olsen J., Zaluska A., Zaluski L., *Appl. Phys. A*, vol. 72, pag. 157-165, 2001.
- [39] - "Technical Review and Economic Aspects of Hydrogen Storage Technologies", Tero Hottinen, *Master thesis*, 22.10.2001, Pag 33.
- [40] - "Technical Review and Economic Aspects of Hydrogen Storage Technologies", Tero Hottinen, *Master thesis*, 22.10.2001, Pag 32.
- [41] - "Technical Review and Economic Aspects of Hydrogen Storage Technologies", Tero Hottinen, *Master thesis*, 22.10.2001, Pag 34-39.
- [42] - "A panoramic overview of hydrogen storage alloys from a gas reaction point of view", Gary Sandrock, *Jornal of ALLOYS AND COMPOUNDS*, 1999, Pag. 880 - 887.
- [43] - <http://www.ucc.ie/academic/chem/dolchem/html/elem/group.html> (12/09/2008).
- [44] - "Hydrogen Energy Progress VIII", K. Dutta, K. Srivastava, in T.N. Veziroglu, vol. 2 1990, pag 1027.
- [45] - "Symposium on Hydrogen Storage Materials, Batteries, and electrochemistry", Dennis A. Corrigan, *Physical Chemistry Department General Motors Laboratories Warren, Michigan*, Volume 92-5, Pag. 3 - 23.
- "An Introduction to Metallic Hydrides And Their Applications", G.G. Libowitz, P.O.Box 392 Morristown.

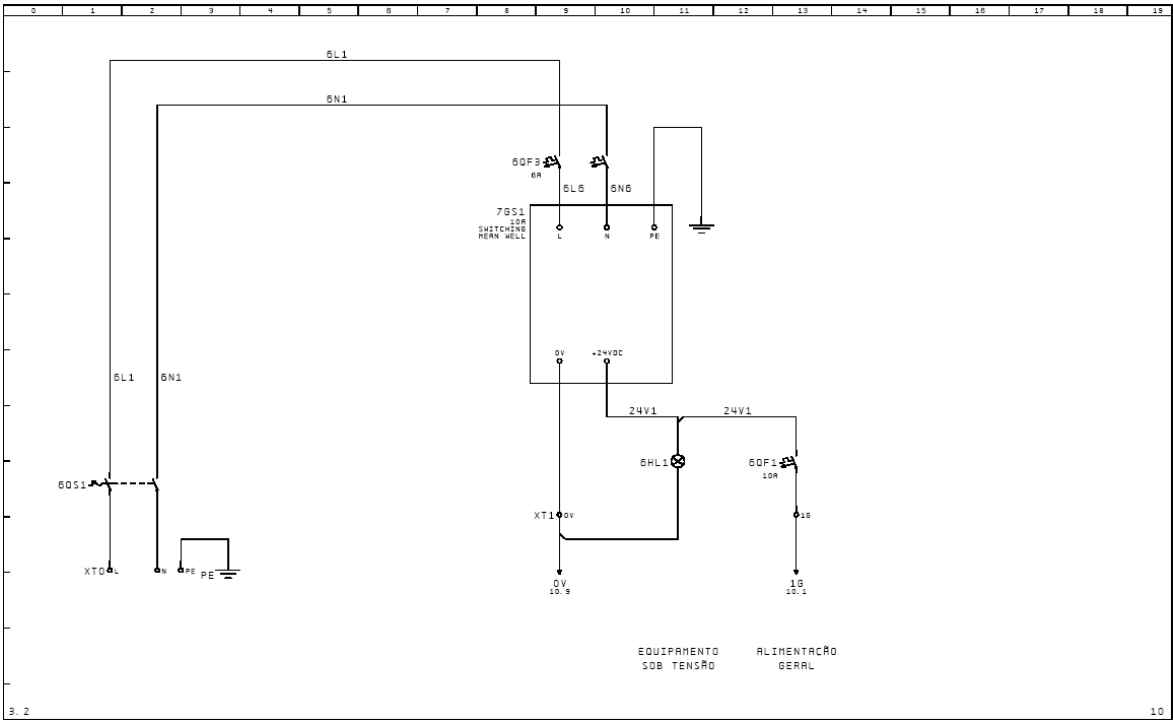
- [46] – “Fotoquímica usando laser e sua Aplicação em Separação Isotópica”, Lin. Chhiu-Tsuin, 1983 in <http://big.iqm.unicamp.br/arquivos/teses/ficha5136.htm> (12/09/2008).
- [47] – “Adsorption capacity of hydrogen isotopes on mordenite”, Yoshinori Kawamura, Yoshihiro Onishi, Kenji Okuno, Toshihiko Yamanishi, *Fusion Engineering and Design* 83 (13/09/2008).
- [48] – “The hydriding Kinetics of organic Hydrogen Getter”, G. L. Powell, 2002 TMS Annual Meeting and Exposition Seattle, Washington, Setembro 2002, pag 2 – 4.
- [49] – “Symposium on Hydrogen Storage Materials, Batteries, and electrochemistry”, Dennis A. Corrigan, Physical Chemistry Department General Motors Laboratories Warren, Michigan, Volume 92-5, Pag. 59 – 91.
- “Nickel-Metal Hydride Batteries Using Rare-Earth Based Hydrogen Storage Alloys”, T. Sakai, K. Muta and H. Ishikawa Governmental Industrial Research Institute, Osaka, Japan.
- [50] - <http://www.panasonic.com/industrial/battery/oem/chem/nicmet/> (22/09/2008).
- [51] – “Hidrogénio em células de combustível”, Aníbal Traça de Almeida, Pedro Soares Moura, *Gazeta de Física*, vol29, Fevereiro 2008, Pag. 52-54.
- [52] – “O combustível “Hidrogénio””, Fernando Miguel dos Santos e Fernando António dos Santos, *educação, ciência e tecnologia*, pag. 258 – 260.
- [53] – “Rapid activation, enhanced hydrogen sorption kinetics and air resistance in laminated Mg-Pd 2.5 at.%”, J. Dufour, J. Huot, *Journal of ALLOYS AND COMPOUNDS*, 29 August 2006, Pag.1.
- [54] – “Analyses of hydrogen sorption kinetics and thermodynamics of magnesium-misch metal alloys”, Nick E. Tran, S.G. Lambrakos, M. Ashraf Imam, *Materials Science and Technology Division*, 18 August 2005, Pag. 242 - 243.
- [55] - “Materials for hydrogen storage”, Andreas Züttel, *Materials today*, September 2003, Pag30
- [56] – “Gravimetric and volumetric approaches adapted for hydrogen sorption measurements with in situ conditioning on small sorbent samples”, E. Poirier, R. Chahine, A. Tessier, T. K. Bose, *REVIEW OF SCIENTIFIC INSTRUMENTS* 76, 15 April 2005.
- [57] – “Sievert-type apparatus for the study of hydrogen storage in solids”, R. Checchetto, G. Trettel, A. Miotello, online at stacks.iop.org/MST/15/127, 4 November 2003.
- [58] – “Best Practices for the Characterization of Hydrogen Storage Materials”, Karl J. Gross, K. Russell Carrington, *National Renewable Energy Laboratory*, August 15, 2008.
- [59] – “Cyclic life of Metal Hydrides with Impure Hydrogen: Overview and Engineering Considerations”, G. Sandrock, P. Goodell, *Journal of the Less-Common Metals*, 1984, Pag. 159-173.
- [60] – <http://www.risoe.dk/afm/hydrogen/hpbalance.htm> (24/09/2008).
- [61] - <http://www.keller-druck.ch/frameen.asp?seite=english/homee/paprobe/manose.html> (24/09/08)
- [62] – “Projecto e desenvolvimento de reactor HFCVD para revestimentos a base de carbono”, tese de mestrado, J. Augusto, UA (02/07/2007).
- [63] - <http://labtech.solo.bg/index.php?page=PCT> (05/10/2008)
- [64] – <http://www.risoe.dk/afmhydrogensievert.htm>
- [65] - http://www.adixen.com/adixen_avt/download/docs/prod/doc1prod11.pdf
- [66] – “Tensile and compressive properties of AISI 304L stainless steel subjected to equal channel angular pressing”, S. Qua, C.X.Huang, Y.L.Gao, G.Yang, S.D.Wu, Q.S.Zang, Z.F.Zhang, *Materials Science & Engineering*, 27 April 2007
- [67] - Labtech Int. Co Ltd, Mladost-1, Bldg 25/A, 1784 Sofia, Bulgaria, <http://labtech.solo.bg/> (10/10/2008)
- [68] – Moran, M.J. Shapiro, *Fundamentals of Engineering Thermodynamics*, 3ª Edição, NY, 1995

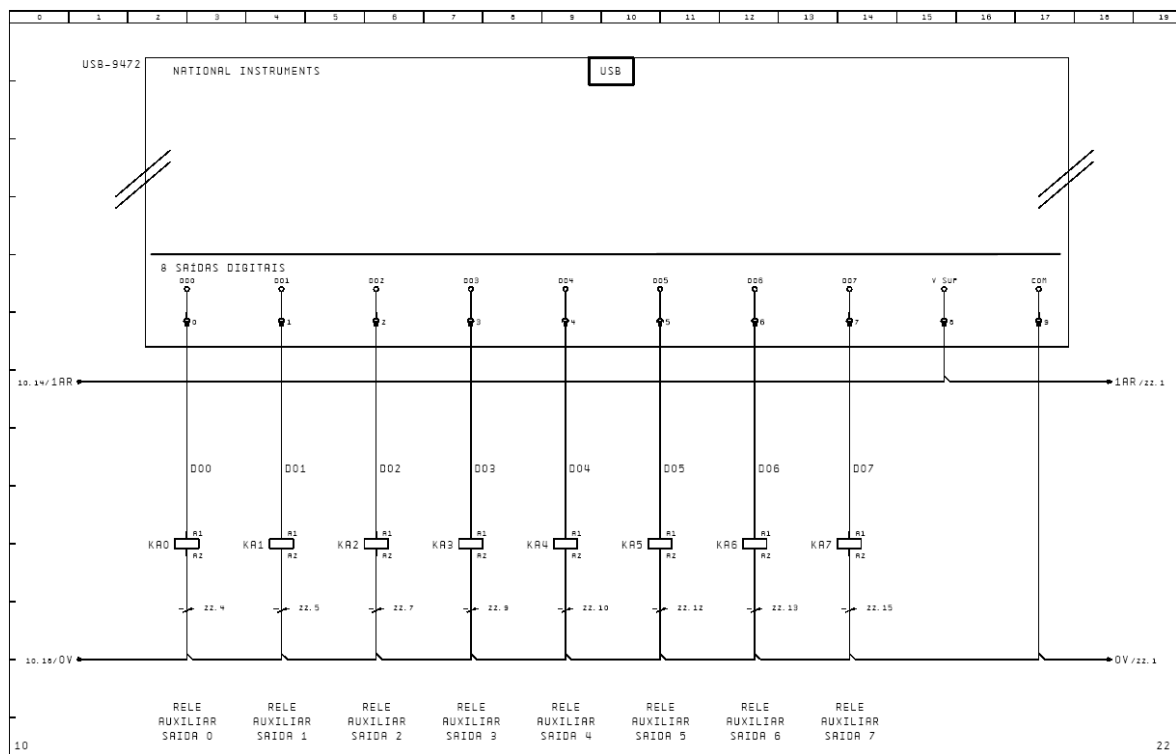
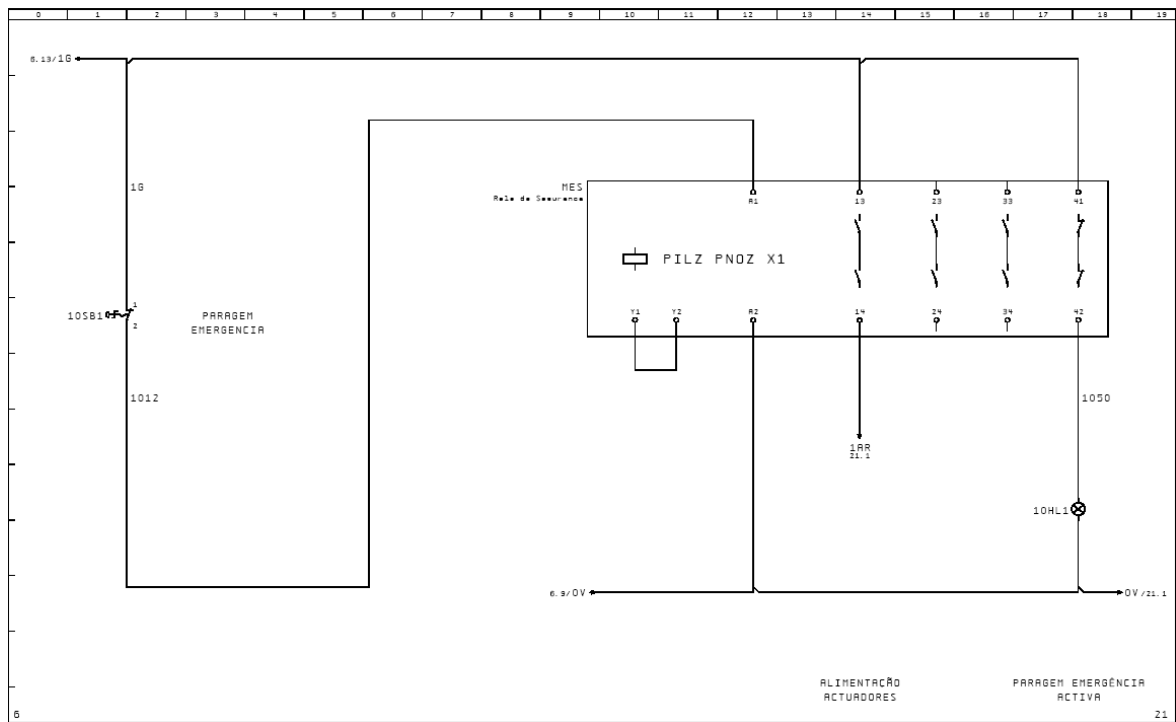
ANEXO A - Esquema Electrico

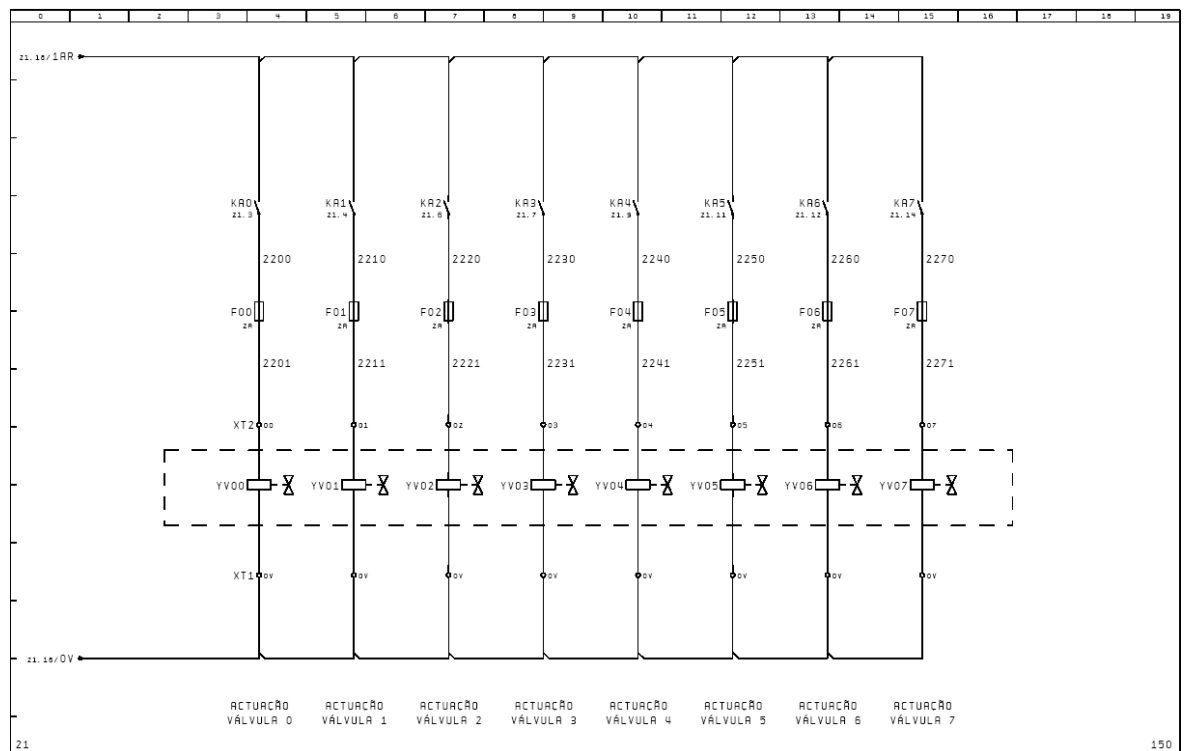
0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19
Características Eléctricas																			
Designação.....:										Q. E. COM CARTA NI USB-9472									
Número de Série.....:										0444UNA08									
Data de Fabrico.....:										OUT 2008									
Peso.....:										10 Kg									
Tensao.....:										240V P + N + PE									
Potência Instalada....:										1 KVA									
Frequência.....:										50 HZ									
Pressão Ar Comprimido.:										-									

0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19
Preescrições de Elaboração do Esquema Eléctrico e Cablagem																			
Normas Em Vigor										Identificacao das Entradas/Saídas									
- NFC 15 100										- IXX - Entrada Digital									
- EN 60 204-1										- Oxx - Saída Digital									
Cores dos Conductores										Identificacao das Entradas/Saídas IP20									
-- Patênois : - Fase : - Preto										- Entradas I(1) a I(4) : I1 a I4 Carta. O/CN Escrava2. (1) a (3)									
- Neutro : - Azul Claro. Identificado com a letra N										- Saídas O(1) a O(4) : O1 a O4 Carta. O/CN Escrava2. (1) a (3)									
-- Corrente Alternada :										Identificacao das Entradas/Saídas IP67									
- Verde/Amarelo										- Entradas I(1) a I(4) : I1 a I4 Carta. O/CN Escrava2. (1) a (3)									
Comun Verde/Amarelo com mancha branca										- Saídas O(1) a O(4) : O1 a O4 Carta. O/CN Escrava2. (1) a (3)									
-- Corrente Contínua :										Identificacao dos Captadores									
- Azul Escuro - RAL 9010										- Os Elementos dependentes das Saídas dos Autómatos devem estar									
- Comun : Azul Escuro RAL 9010 com Mancha Branca										Referenciados pela respectiva saída									
-- Circuitos Sob Tensão com o Interruptor Geral Aberto:										- Por ex. YV20 dependa da Saída Q2.0									
- Cor de Laranja										-- BD - Detectores Proximidade Inductivos. Capacitivos. Fios de Curoso									
Numeração dos Conductores										-- BK - Detectores Fotoelétricos									
-- Conductores de Patênois										-- ST - Termopares									
- Alimentacao de Patênois :										-- SP - Pressostatos									
- "Número de Patênois" + L + "Número Sequencial"										-- TV - Electroválvulas									
- Alimentacao Motores :										-- HL - Sinalizadores. HL="Número de Patênois" + "NA Sequencial" + P ou HL="NA Saída". dependendo da saída									
- "Número de Patênois" + U, V ou W + "Número de Motor"										-- SR - Controladores de Posição. (Ver sinalizadores)									
-- Conductores de Retes :										-- SL - Botões de Pressão com Sinalizacao. (Ver Sinalizadores)									
- "Número de Patênois" + "Número Sequencial"										-- SB - Botões de Pressão. (Ver Sinalizadores)									
Identificacao dos Módulos:										-- KR - Retes. (Ver sinalizadores)									
-- Disjuntores : "Número Patênois" + DP + "Número Sequencial"										-- KM - Contactores de Patênois. (Ver Sinalizadores)									
-- Fusíveis : "Número Patênois" + FU + "Número Sequencial"																			
-- Contactores Patênois : "Número Patênois" + KM + "Número Sequencial"																			
-- Motores : "Número Patênois" + M + "Número Sequencial"																			
3																			3.2

0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19
Preescrições de Elaboração do Esquema Eléctrico e Cablagem																			
Dimensões dos Caracteres																			
- Descrição : 2,5 mm																			
- Numeração das linhas : 1,8 mm																			
-> Alimentação directa ao seccionador, deve ser fora das calhas																			
-> Barramento de terra junto ao interruptor seccionador																			
-> Verificar secção dos conductores antes do seccionador																			
3.1																			5







1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19
Lista de materiais																		
Ref. #	Esquema	Quant.	Designacao	Modelo	Marca	Ref. # do artigo	Página/ column	Texto de funcao										
P00	1	Fusivel Caixa	390 05	Legrand	390 05	22, 4	ACTUADOR VALVULA 0											
P01	1	FUSIVEL NINISTURA 5X20 CURVA F 2R	102 20	Legrand	102 20	22, 5	ACTUADOR VALVULA 1											
P02	1	Fusivel Caixa	390 05	Legrand	390 05	22, 5	ACTUADOR VALVULA 1											
P03	1	FUSIVEL NINISTURA 5X20 CURVA F 2R	102 20	Legrand	102 20	22, 6	ACTUADOR VALVULA 1											
P04	1	Fusivel Caixa	390 05	Legrand	390 05	22, 7	ACTUADOR VALVULA 2											
P05	1	FUSIVEL NINISTURA 5X20 CURVA F 2R	102 20	Legrand	102 20	22, 7	ACTUADOR VALVULA 2											
P06	1	Fusivel Caixa	390 05	Legrand	390 05	22, 8	ACTUADOR VALVULA 3											
P07	1	FUSIVEL NINISTURA 5X20 CURVA F 2R	102 20	Legrand	102 20	22, 8	ACTUADOR VALVULA 3											
P08	1	Fusivel Caixa	390 05	Legrand	390 05	22, 10	ACTUADOR VALVULA 4											
P09	1	FUSIVEL NINISTURA 5X20 CURVA F 2R	102 20	Legrand	102 20	22, 10	ACTUADOR VALVULA 4											
P10	1	Fusivel Caixa	390 05	Legrand	390 05	22, 12	ACTUADOR VALVULA 5											
P11	1	FUSIVEL NINISTURA 5X20 CURVA F 2R	102 20	Legrand	102 20	22, 12	ACTUADOR VALVULA 5											
P12	1	Fusivel Caixa	390 05	Legrand	390 05	22, 13	ACTUADOR VALVULA 6											
P13	1	FUSIVEL NINISTURA 5X20 CURVA F 2R	102 20	Legrand	102 20	22, 13	ACTUADOR VALVULA 6											
P14	1	Fusivel Caixa	390 05	Legrand	390 05	22, 15	ACTUADOR VALVULA 7											
P15	1	FUSIVEL NINISTURA 5X20 CURVA F 2R	102 20	Legrand	102 20	22, 15	ACTUADOR VALVULA 7											
K00	1	BASE PARA RELE INTERFACIA 1 INVERSOR 24VDC	89.01.7.024	FINDER	93.01.7.024	23, 0	RELE AUXILIAR JAIRON 0											
K01	1	RELE 1 2Nv. 24VDC BA S. 24VDC	34.51.7.0024.0010	FINDER	34.51.7.0024.0010	23, 1	RELE AUXILIAR JAIRON 1											
K02	1	BASE PARA RELE INTERFACIA 1 INVERSOR 24VDC	89.01.7.024	FINDER	93.01.7.024	23, 4	RELE AUXILIAR JAIRON 1											
K03	1	RELE 1 2Nv. 24VDC BA S. 24VDC	34.51.7.0024.0010	FINDER	34.51.7.0024.0010	23, 4	RELE AUXILIAR JAIRON 1											
K04	1	BASE PARA RELE INTERFACIA 1 INVERSOR 24VDC	89.01.7.024	FINDER	93.01.7.024	23, 6	RELE AUXILIAR JAIRON 2											
K05	1	RELE 1 2Nv. 24VDC BA S. 24VDC	34.51.7.0024.0010	FINDER	34.51.7.0024.0010	23, 6	RELE AUXILIAR JAIRON 2											
K06	1	BASE PARA RELE INTERFACIA 1 INVERSOR 24VDC	89.01.7.024	FINDER	93.01.7.024	23, 7	RELE AUXILIAR JAIRON 3											
K07	1	RELE 1 2Nv. 24VDC BA S. 24VDC	34.51.7.0024.0010	FINDER	34.51.7.0024.0010	23, 7	RELE AUXILIAR JAIRON 3											
K08	1	BASE PARA RELE INTERFACIA 1 INVERSOR 24VDC	89.01.7.024	FINDER	93.01.7.024	23, 7	RELE AUXILIAR JAIRON 3											
K09	1	RELE 1 2Nv. 24VDC BA S. 24VDC	34.51.7.0024.0010	FINDER	34.51.7.0024.0010	23, 7	RELE AUXILIAR JAIRON 3											
K10	1	BASE PARA RELE INTERFACIA 1 INVERSOR 24VDC	89.01.7.024	FINDER	93.01.7.024	23, 8	RELE AUXILIAR JAIRON 4											
K11	1	RELE 1 2Nv. 24VDC BA S. 24VDC	34.51.7.0024.0010	FINDER	34.51.7.0024.0010	23, 8	RELE AUXILIAR JAIRON 4											
K12	1	BASE PARA RELE INTERFACIA 1 INVERSOR 24VDC	89.01.7.024	FINDER	93.01.7.024	23, 11	RELE AUXILIAR JAIRON 5											
K13	1	RELE 1 2Nv. 24VDC BA S. 24VDC	34.51.7.0024.0010	FINDER	34.51.7.0024.0010	23, 11	RELE AUXILIAR JAIRON 5											
K14	1	BASE PARA RELE INTERFACIA 1 INVERSOR 24VDC	89.01.7.024	FINDER	93.01.7.024	23, 12	RELE AUXILIAR JAIRON 6											
K15	1	RELE 1 2Nv. 24VDC BA S. 24VDC	34.51.7.0024.0010	FINDER	34.51.7.0024.0010	23, 12	RELE AUXILIAR JAIRON 6											
K16	1	BASE PARA RELE INTERFACIA 1 INVERSOR 24VDC	89.01.7.024	FINDER	93.01.7.024	23, 14	RELE AUXILIAR JAIRON 7											
K17	1	RELE 1 2Nv. 24VDC BA S. 24VDC	34.51.7.0024.0010	FINDER	34.51.7.0024.0010	23, 14	RELE AUXILIAR JAIRON 7											
MS	1	MSD 33 24VDC	MSD 33 24VDC			23, 9												
USP-9772	1	USP-9772	USP-9772	NATIONAL INSTRUMENTS	USP-9772	23, 2												
OV	7	OV	LEDD00000004			22, 5	ACTUADOR VALVULA 1											
OV	7	Borne 2.5mm	390 60	Legrand	390 60	22, 5	ACTUADOR VALVULA 1											
XT0	2	Borne 4mm	390 61	Legrand	390 61	6, 1												
XT0	1	Borne 4mm Terra	390 71	Legrand	390 71	6, 1												
XT1	3	XT1	LEDD00000004			6, 8												
XT1	3	Borne 2.5mm	390 60	Legrand	390 60	6, 8												
XT1	3	XT1	LEDD00000004			6, 8												
XT2	6	Borne 2.5mm	390 60	Legrand	390 60	22, 4	ACTUADOR VALVULA 0											
ENL1	1	ENL1	ENL-9783			6, 11	ACTUADOR VALVULA 0											
OP01	1	DISJUNTOR C12M-DC 1P 30A	20595	Merlin Gerin	20595	6, 13	ALIMENTADOR SERIAL											
OP03	1	DISJUNTOR 07M 4P 63A 10kV	21555	Merlin Gerin	21555	6, 13	ALIMENTADOR SERIAL											
OB01	1	BLOCO INTERRUPTOR SECCIONADOR 20A	V220	TELEMECANIQUE	V220	6, 1												
OB01	1	Polo Neutro 12 e NOR	V211	TELEMECANIQUE	V211	6, 1												
OB01	1	DISPOND PROTECTOR PARA SECCIONADOR	ACO-LP2	TELEMECANIQUE	ACO-LP2	6, 1												
TS01	1	Fusivel 10A 24V 250V	ACO-24	TELEMECANIQUE	ACO-24	6, 9												
10N15	1	10N15	10N-0031	Mean Well	OPNCO-124	10, 19	PARABOLA 100W/12V/12V											

